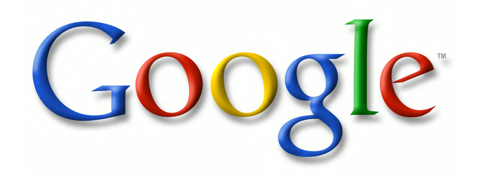
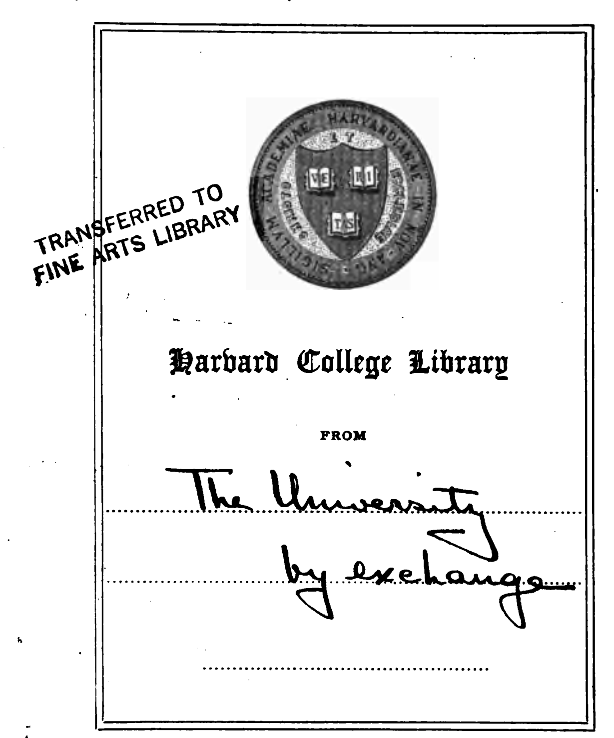
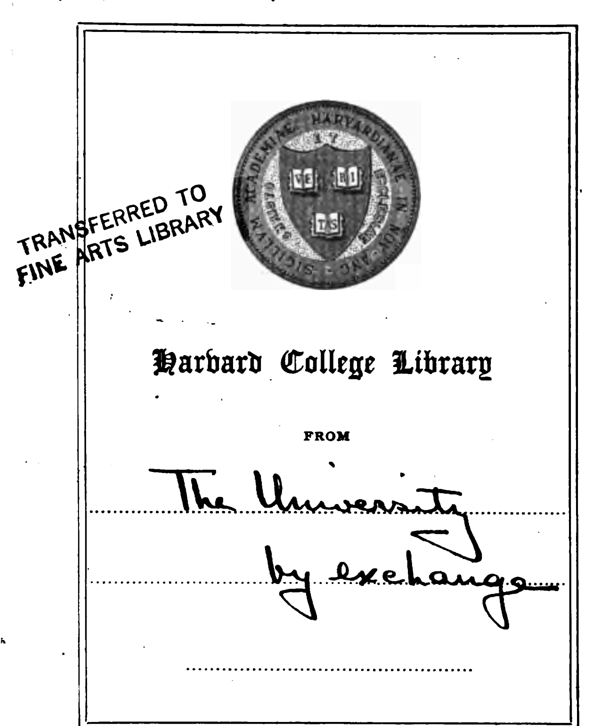



TRANSFERRED TO
FINE ARTS LIBRARY


TRANSFERRED TO
FINE ARTS LIBRARY
Harvard College Library
FROM
The University
by exchange

Die Struktur der photographischen Negative.

(Mit elf Tafeln.)

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät der Universität Marburg

vorgelegt von

Victor Bellach

aus Leipzig.

Marburg a. L.

1903.

Die Struktur der photographischen Negative.

(Mit elf Tafeln.)

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät der Universität Marburg

vorgelegt von

Victor Bellach
aus Leipzig.

Marburg a. L.
1903.

Von der Philosophischen Fakultät
als Inauguraldissertation angenommen am 3. Mai 1902.

Seinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet.

Einleitung.

Die Photographie ist in fast allen Zweigen der Naturwissenschaft ein unentbehrliches Hilfsmittel geworden; umgekehrt haben die Bedürfnisse der exakten Wissenschaften zahlreiche Anregungen zur weiteren Ausarbeitung photographischer Methoden gegeben. Während aber letztere zu ausserordentlicher Feinheit und Leistungsfähigkeit ausgebildet worden sind, herrschen über die den photographischen Verfahren zu Grunde liegenden Vorgänge noch zahlreiche Zweifel und Unklarheiten.

Der Zweck der vorliegenden Arbeit war, zur Beantwortung einzelner besonders wichtiger Fragen beizutragen, insbesondere die Struktur der Emulsion, die Veränderungen derselben beim sogenannten Reifungsprozess, die Struktur des entwickelten Negativs, die Verteilung des Silbers in demselben, die Abhängigkeit der Grösse und der Zahl der Silberkörner von Belichtungsintensität und Entwicklungsdauer festzustellen.

Eine genaue Kenntnis dieser Verhältnisse ist um so wichtiger, da bei vielen photographischen Messverfahren, wie bei photogrammetrischen, spektrographischen und besonders bei astrophotographischen Messungen die Struktur der Negative und ihre Abhängigkeit von den angegebenen Faktoren von grösster Bedeutung ist.

Das experimentelle Material habe ich in drei gesonderten Kapiteln diskutiert, von denen sich das erste im wesentlichen mit der Bromsilbergelatineemulsion, das zweite mit der Struktur des entwickelten Negativs, das dritte mit dem Silberkorn beschäftigen.

Es war mein Bestreben, gleichzeitig die reichhaltige, aber sehr zersplitterte Litteratur über diese Dinge sorgfältigst zu sammeln und kritisch zu besprechen.

I. Kapitel.

Um eine genaue Kenntnis der Struktur photographischer Platten zu erhalten, lag mir vorerst daran zu untersuch in welcher äusserlich wahrnehmbaren Weise der Reifungsprozess verläuft, d. h. welche Veränderungen das Bromsilber in Emulsionen während des Prozesses der Empfindlichkeitssteigerung erleidet.

A. Allgemeines über Bromsilbergelatineemulsion.

B. Studien über das nichtreduzierte Korn. (Die Struktur unbelichteter Trockenplatten).

A.

1. Der Gedanke, die lichtempfindliche Substanz nicht in homogener Schicht (vergl. Daguerreotypie), sondern in Bindemittel eingebettet zur Anwendung zu bringen, ist fast so alt wie die Photographie selbst.

Die Verwendung von Gelatine zu photographischen Platten findet zum erstenmal Erwähnung in der von Niepce de St.-Victor, dem Neffen von Nicéphore Niepce, (bekanntlich der Rivale Daguerre's und Mitentdecker photographischer Vorgänge) ausgearbeiteten Denkschrift vom 25. Oktober 1847. Erstgenannter Autor hatte ein Verfahren gefunden, welches in der Kombination von Stärkekleister mit Jodkalium bestand; das Gemisch wurde auf Glasplatten aufgetragen und mit Silbernitratlösung sensibilisiert. Nach der Belichtung in der Kamera erfolgte die Entwicklung mit Gallussäure und schliesslich die Fixage in einer Bromkaliumlösung.

Bei diesen Versuchen hatte sich Niepce de St.-Victor auch der Gelatine als Träger bedient und die Beobachtung gemacht, dass sie wohl sehr reine Bilder giebt, jedoch infolge leichter Löslichkeit in Wasser weniger brauchbar sei.[1])

Vom Jahre 1850 an finden wir weitere Versuche über Gelatine als Bindemittel. Insbesondere veröffentlichte Poitevin[2]) diesbezügliche Arbeiten.

Neben diesen Untersuchungen gelangte das Kollodium, welches von Le Gray 1850 für photographische Bilder als geeignet befunden wurde,[3]) mehr und mehr zur Geltung, bis letzteres als Grundlage für das inzwischen von Fry, Archer u. Bingham 1851[4]) ausgearbeitete Negativverfahren die photographische Praxis beherrschte.

Das zum Teil noch heute ausgeübte sogenannte „nasse“ Kollodiumverfahren besteht im Prinzip auf der Verwendung einer mit Jodsalzen (K J, wohl auch $Cd\,J_2$)[5]) beladenen Kollodiumschicht, welche durch Behandlung mit einer Silbernitratlösung durch Bildung von Jodsilber lichtempfindlich wird.

Die Belichtung in der Kamera erfolgt in noch „nassem“ Zustande, worauf mit saurer Ferrosulfat- oder auch mit einer Pyrogallollösung entwickelt wird.

Die Schicht enthält vor der Entwicklung unveränderte Silbernitratlösung. Es wird sich also der Entwickler mit letzterer vermischen und reduzierend auf sie einwirken. Der Aufbau des negativen Bildes vollzieht sich mithin „physikalisch.“

---

1) Eder, Handbuch I_1, 1891, S. 108 u. 143.
P. E. Liesegang, Die Bromsilbergelatine, 1882, S. 4.

2) Eder, Handb. III, 1890, S. 3.
La lumière 1851 I, S. 89.

3) Eder, Handb. I_1, S. 143.
„ „ II_2, 1896, S. 167.
Le Gray, Photographie 1850, 1852, 3. Aufl. 1854.

4) Eder, Handb. I_1, S. 143.
„ „ II_2, S. 168 u. 211.

5) H. W. Vogel, Handb. I, 1890, S. 321.
Vergl. auch Eder, Handb.

indem sich reduziertes, metallisches Silber an bereits vorhandenen Ag-Keimen der Schicht ansetzt.

Zu erwähnen ist, dass sich um die Förderung des Kollodiumverfahrens besonders noch drei deutsche Forscher: Kleffel,[1]) Schnauss[2]) und Liesegang[3]) Verdienste erworben haben.[4])

Die von Poitevin gegebenen Vorschriften, welche hinsichtlich der Sensibilisierung der mit Jodsalzen vermischten Gelatineschichten sich nur unwesentlich von derjenigen jodhaltiger Kollodiumschichten unterschieden, waren, wie das Kollodiumverfahren, zu kompliziert, um als endgiltig abgeschlossene Methoden zur Negativherstellung angesehen zu werden.

Es machten sich deshalb nur wenige Jahre nach der Veröffentlichung genannter Verfahren Verbesserungen geltend, welche insbesondere darauf gerichtet waren, lichtempfindliche Platten in einer Manipulation herzustellen. Dies führte zu fertigen Gemischen von Silbersalzen mit entsprechenden Bindemitteln, zu sogenannten „Emulsionen".

Interessant ist es, dass für die Bereitung letzterer zuerst Gelatine Verwendung fand, welche jedoch später wieder in Vergessenheit geriet. E. Weeger stellte 1852[5]) zuerst eine Auflösung von Gelatine, Jodkalium und Silbernitrat her und erwärmte dieses Gemisch längere Zeit im Wasserbad. Die Empfindlichkeit dieser Emulsion musste allerdings durch nachträgliches Behandeln der Platten mit einer Silbernitratlösung erhöht werden.

---

[1]) Kleffel, Handb. d. pract. Photogr. 1859, 8. Aufl. 1880.
[2]) J. Schnauss, Photogr. Lexikon, 1860; 1883.
[3]) Liesegang, Handb. d. Photogr. auf Collodium, 1861.
" " des photogr. Verfahrens, 1880.
[4]) Eder, Handb. II₂, S. 169 u. 211.
[5]) Nach P. E. Liesegang, Die Bromsilbergelatine, 1882, S. 5.
(Litteraturangaben über die Weeger'schen Versuche fehlen.)

Im Gegensatz zu dem Weeger'schen Verfahren schritt die Vervollkommnung der von M. A. Gaudin 1853[1]) angeregten Bereitungsweise von Halogensilberkollodiumemulsionen schneller vorwärts und gelangte später zur höchsten Bedeutung für die photographische Praxis.[2])

Zu bemerken ist, dass Gaudin auch mit Gelatineemulsionen sich befasste, und Angaben über die Herstellungsweise derselben publiziert hat. (La Lumière vom 15. IV. 1861.)

In ein vollständig neues Zeitalter tritt die Photographie mit der Erfindung der Gelatinetrockenplatte von R. L. Maddox, welcher die erste Notiz über Bromsilbergelatineemulsion 1871 an das British Journal of Photography sendete.[3])

Die Photographie mit Bromsilbergelatine schritt nun rasch vorwärts.

Es machten sich um dieselbe ferner verdient: Bennet 1878[4]) und Monckhoven 1879,[5]) welche die Steigerung der Empfindlichkeit von Bromsilbergelatine bei längerem Erwärmen beobachteten, Eder 1881,[6]) auf dessen Veranlassung zuerst harte Gelatinen für Emulsionszwecke fabriziert wurden, Abney,[7]) welcher u. a. das Reifen von Bromsilbergelatine beim Stehen in der Kälte studierte, V. Schumann,[8]) welcher 1882 fand, dass Jod- und Bromsilber vorteilhafter zusammen emulsioniert

---

[1]) P. E. Liesegang, Die Bromsilbergelatine, 1882, S. 6.
Nach Eder, Handb. I_1, S. 144, ist die Entdeckung des AgBr-Kollodiumverfahrens Sayce, 1864, zuzuschreiben, welches später von letzterem und von Bolton beschrieben wurde.

[2]) Vergl. Eder, Handb. II_3.

[3]) Brit. Journ. of Phot. 1871. 18. S. 422.
Phot. Corresp. 1874. 11. S. 124.

[4]) Brit. Journ. of Phot. 1878. 25. S. 146.
Phot. Corresp. 1878 u. 1879.

[5]) Bull. Soc. Franç. 1879. 25. S. 204.
Phot. Corresp. 1879. 16. S. 149.

[6]) Eder, Handb. III, 1890, S. 5.

[7]) Vergl. Eder, Handb. III, 1890, S. 5.

[8]) V. Schumann, Phot. Archiv 1882, S. 98 u. 121.

werden, als getrennt und H. W. Vogel 1873, der Entdecker der optischen Sensibilisierung und somit der Begründer der orthochromatischen Photographie.

Die Namen aller der um das Gelatineverfahren verdienten Forscher zu nennen, würde zu weit führen. (Vergl. darüber Eder, Handbuch III etc.)

Die geschichtliche Entwicklung der Ag Br-Gelatine lässt sich in drei grössere Zeitabschnitte zerlegen: Von Poitevin an bis etwa zum Jahre 1889 findet man in der Hauptsache technische Arbeiten, die im Verhältnis nur wenig[1]) durch grössere Untersuchungen theoretischen Charakters ergänzt werden. Die Litteratur weist vornehmlich Angaben über Bereitungen von Emulsionen, sowie deren rationelle Anwendungen auf verschiedene Gebiete der Praxis auf.

Dann folgt für letztere[2]), wie auch für die wissenschaftliche Forschung eine Zeit des Stillstandes; die Zahl der Publikationen über neue Methoden ist in dieser Zeit gering; theoretische Arbeiten erscheinen ebenfalls nur wenige, die fast alle mit unzulänglichen Hypothesen operierten.

Erst mit dem Emporblühen der jüngsten Naturwissenschaft, der physikalischen Chemie, eröffnen sich auch für photographische Probleme neue, hervorragende Perspektiven.[3])

2. Bringt man Lösungen, welche Brom- und Silberionen enthalten, zusammen, so bildet sich ein Niederschlag, welcher

---

[1]) Auszunehmen sind wissenschaftliche Untersuchungen von Abney, Eder, Wolfram etc. (vergl. Eders Jahrbücher), ferner V. Schuhmanns wichtige photospektrographische Untersuchungen über die Wirkungen des Jodzusatzes zu Ag Br (1882).

[2]) Vergl. Eder, Jahrb. 1889, II, S. 379, welcher darauf hinweist, wie die Fabrikation von Ag Br-Emulsion mehr und mehr in die Hände grosser Fabriken übergeht, wodurch naturgemäss ein Geheimhalten neuer Vorschriften bedingt ist.

[3]) Insbesondere ist dem Archiv für wissenschaftl. Photographie (1899—1901) grosses Verdienst um die photogr. Forschung zuzuschreiben. Das Eingehen genannter Zeitschrift ist deshalb bitter zu beklagen.

hinsichtlich seiner Löslichkeit in Ammoniak zwischen Chlor- und Jodsilber steht, von gelblichweisser Färbung ist, sich im Licht nach gleichen Gesetzen wie das Chlorsilber zersetzt und je nach dem Einleiten der Reaktion bei der Fällung nach Stas[1]) in sechs verschiedenen Modifikationen auftreten soll. Eder[2]) schliesst sich der Ansicht des letzteren im wesentlichen an, während H. W. Vogel[3]) auf Grund seiner Untersuchungen die Stas'schen Ag Br-Modifikationen für „Varianten" ein und derselben Modifikation (des sogenannten blauempfindlichen Ag Br's) erklärt; (nach H. W. Vogel hat man zwischen blau- und violett-empfindlichem Ag Br zu unterscheiden). Auch Monckhoven[4]) entscheidet sich für zwei Ag Br-Modifikationen, während Abney[5]) die Existenz von dreien annimmt.

Giebt man frisch gefälltes Bromsilber mit geschmolzener Gelatine oder verwandten Substanzen zusammen, so erhält man eine Mischung, in welcher genanntes Salz in feinen Partikeln suspendiert ist und welche man somit als „Emulsion" anzusehen hat.

Auf die seit Maddox äusserst zahlreich erschienenen Einzelvorschriften für Emulsionsbereitungen einzugehen, würde nicht dem Zweck der Arbeit entsprechen, dagegen ist eine Kenntnis der Grundmethoden von Wichtigkeit.

Für die Praxis sind zwei Gruppen der Emulsionsdarstellungen von Bedeutung:[6])

1. Der Kochprozess und
2. Die Ammoniakmethode.

---

[1]) Annal. de chim. et phys. 1874, S. 289.
Phot. Mitteil. 1879. 16. S. 165.

[2]) Eder, Handb. III, 1890, S. 11.

[3]) H. W. Vogel, Handb. I, 1890, S. 162.

[4]) H. W. Vogel, Handb. I, 1890, S. 160.

[5]) Proc. Royal Soc. 1881, No. 217.
H. W. Vogel, Handb. I, 1890, S. 161.

[6]) Hertzka, Eders Jahrb. 1898, S. 27.
Vergl. auch Eder, Handb. III, 1890, S. 208.

Beiden schliesst sich als dritte Gruppe an die Kalt-Emulsifikation, welche von Henderson, J. B. Obernetter und anderen ausgebildet ist. Insbesondere zeitigte die Vorschrift letztgenannten Autors 1882[1]) viel Verhandlungen für und wider dieselbe. — In der Praxis scheinen vornehmlich die beiden ersten Methoden Verwendung zu finden, und von diesen speziell das von Eder eingeführte Silberoxydammoniakverfahren. —

Giebt man eine wässerige Gelatine-Silbernitratlösung in eine gleichfalls gelatinehaltige Bromkaliumlösung (bei etwa 37 °), so soll nach der Annahme von J. Gaedicke[2]) kein Niederschlag entstehen; die Flüssigkeit zeige nur Opalisation und sei in dünnen Schichten durchsichtig.[3])

Gaedicke erklärte diese Eigenschaft einer Emulsion durch den kolloidalen Zustand des Bromsilbers,[4]) neben welchem sich ein Teil der Salze in der Mischung als freies Silbernitrat neben freiem Bromkalium befände.

E. Cohen[5]) kam auf Grund seiner Leitfähigkeitsbestimmungen zu dem Schluss, dass die Reaktion zwischen $AgNO_3$ und KBr in genannter Gelatinelösung sofort quantitativ nach per bekannten Gleichung:

$$\overset{+}{Ag} + \overset{-}{Br} = AgBr$$

verläuft.

---

[1]) J. B. Obernetter, Phot. Corresp. 1882 (September, Anhang.) Vergl. auch Phot. Archiv 1883, S. 253, 261. Man vergleiche u. a. das Protokoll, welches im Juni 1883 in Berlin gegen die Obernettersche Methode von verschiedenen hervorragenden Fachleuten unterzeichnet und als Zirkular der Öffentlichkeit übergeben wurde; ferner die von Obernetter den Käufern seines Rezeptes übersandte Rechtfertigung.

[2]) J. Gaedicke, Phot. Wochenbl.; Phot. Mitteil. 1894.

[3]) Diese Beobachtung machte auch Monckhoven, Phot. Mitteil. 1879. 10. S. 174. (Nach E. Cohen, Eders Jahrb. 1895, S. 103.)

[4]) Vergl. Lobry de Bruyn, Rec. d. trav. chim. d. P.-B. et d. l. Belg. 19. 236—249. 1900. Arch. f. wiss. Phot. II, 1900, S. 238.

[5]) E. Cohen, Eders Jahrb. 1895, S. 103.

Bereitet man also eine Emulsion durch Mischen von $Ag NO_3$ und $K Br$ (oder auch anderen Bromsalzen) mit Gelatinelösung, so erhält man sofort eine Bromsilberemulsion, die $Ag Br$ in armorphem Zustand, jedoch äusserst fein verteilt, enthält. (Vergl. Kap. I B.)

Es ist nun bekannt, dass eine derartige Emulsion praktischen Zwecken nicht entspricht, da sie zu unempfindlich gegenüber allen Partien des Spektrums ist,[1]) somit der Schwellenwert[2]) im Vergleich zu demjenigen von empfindlichen Emulsionen sehr hoch liegt.

3. Von Anfang an hatte man bei der Bereitung von Ag Br-Gelatine-Emulsion das Hauptaugenmerk auf die Verbesserung, „das Reifen" solcher „unempfindlichen" Gemische zu richten, d. h. man unterwarf sie Behandlungen, auf Grund deren nach dem Giessen und Trocknen der Schichten nur geringe Belichtungszeiten zur Erzielung eines kräftig entwickelbaren, latenten Bildes notwendig waren. Oder besser: Die Empfindlichkeiten mussten durch geeignete Manipulationen so gesteigert werden, dass die Lichtmengen, (gegeben durch das Produkt aus Intensität des Lichtes und Zeitdauer der Belichtung, photographische Reciprocitätsregel,) welche nötig sind, den ersten photographischen Effekt zu erzielen, (Schwellenwert) nur einen geringen Betrag gegenüber den bei der ungereiften Schicht benötigten, ausmachen.

Wenngleich auch die Erforschung des Reifungsprozesses einer Emulsion anfangs mehr auf praktischer Basis und weniger wissenschaftlich angestellt wurde, so hat man sich doch aus bereits erwähnten Gründen in neuster Zeit fast ausschliesslich theoretischen Spekulationen hingegeben, die teils im Einklang, teils im Widerspruch zu bereits gemachten Annahmen älterer Forscher stehen.

---

[1]) Vergl. Eders Jahrb. 1894, S. 388.
J. Gaedicke, Phot. Wochenbl. 1890, S. 413.

[2]) Definition des Schwellenwertes siehe Kap. II, 1.

Der Reifungsprozess ist somit aus dem Rahmen des Empirismus herausgetreten und durch die moderne Wissenschaft zur Stufe der Spezialstudien erhoben worden, welche Hand in Hand gehen mit denen über die Erforschung des latenten Bildes sowie der Entwicklungsvorgänge.

a. **Technik des Reifens.**[1]

Dieselbe kann sich erstrecken auf Emulsionen, welche noch nicht dem Guss übergeben sind und auf solche, die sich bereits in getrockneten resp. noch feuchten Schichten auf Unterlagen, wie Glas, Kollodiumhäutchen, gehärteter Gelatine, Celluloid etc. befinden.

Die Bedingungen, unter welchen sich Reifungsprozesse an Emulsionen, besonders der erstgenannten Art, vollziehen sind in folgendem gegeben:

α. Einflüsse der für die Emulsifikation verwendeten Gelatinearten und deren Konzentrationen in wässerigen Lösungen.

Schon bei Beginn der Bromsilberemulsifikation hatte man erkannt, welche wichtige Rolle gerade die Gelatine und verwandte Bindemittel in Ag Br-Emulsionen spielen; es war besonders Eder,[2] welcher darauf hinwies, dass Emulsionsgelatine eine Besonderheit unter den üblichen Gelatinearten vorstelle. Auf seine Veranlassung hin wurden auch die ersten harten Gelatinesorten[3] von der Gelatinefabrik in Winterthur gefertigt; ferner hat genannter Autor eine grosse Reihe von Untersuchungen über Gelatinen vorgenommen.[4]

---

[1]) Vergl. Eder, Handb. III, 1890. (Kap. über das Reifen von Bromsilbergelatine).

[2]) Eder, Jahrb. 1887, S. 297.
„ „ 1888, S. 436.

[3]) l. c. Abschn. 1.

[4]) Eder, Handb. III, 1890, Kap. III.

Weiter beschäftigten sich mit diesem Körper: Lohse,[1]) dem wir zuerst die Bestimmung des für die Emulsifikation so wichtigen Erstarrungspunktes verschiedener Gelatinesorten verdanken und Hofmeister,[2]) welcher als Erster in seinen Untersuchungen zeigte, welche Veränderungen gelatinöse Massen bei andauerndem Kochen erleiden.[3])

Ferner sind zu erwähnen: Abney,[4]) welcher Untersuchungen über physikalische Eigenschaften, die Ausdehnung der Gelatinearten in Lösungen, ausführte und die gefundenen Werte tabellarisch vereinigte; H. W. Vogel,[5]) welchem es gelang, Gelatine durch Vermittlung organischer oder anorganischer Säuren alkohollöslich zu machen, wodurch er Mischungen von Gelatine mit Kollodium herstellen konnte; Wilde,[6]) welcher Gelatinelösungen mit Dekokten von Moosarten kombinierte und auf die wertvollen Eigenschaften derselben angesichts seiner damit erhaltenen Resultate hinwies; W. Rebikow,[7]) welcher Gelatine oder Albumin in Emulsionen durch Agar-Agar ersetzte (Beziehungen zur Reifung sind nicht angegeben) und schliesslich in neuster Zeit C. A. Lobry de Bruyn,[8]) welcher AgBr

---

[1]) Lohse, Phot. Arch. 1880. 21. S. 50.
Eders Handb. III, 1890, S. 25.
Vergl. auch H. W. Vogel, Handb. 1890, S. 303.

[2]) Hofmeister, Chem. Centralbl. 1879, S. 56 u. 71.
Eders Handb., III 1890, S 26.

[3]) Über die Prüfung der Gelatine für photogr. Zwecke nach Regeln von Eder siehe A. Moll's Phot. Notizen 1881. Wien; ferner Handb. III, 1890.
H. W. Vogel, Handb. I, 1890, S. 306.

[4]) Abney, Eders Jahrb. 1887, S. 299.
Vergl. auch C. Srna, Eders Jahrb. 1891, S. 265.

[5]) H. W. Vogel, Handb. I, 1890, S. 305.

[6]) Wilde, Eders Jahrb. 1892, S. 209.

[7]) W. Rebikow, Eders Jahrb. 1892, S. 386.
Phot. Archiv, 1891, S. 141.

[8]) L. de Bruyn, Rec. d. trav. chim. d. S.-B. et d. l. Belg. 19, 236—249. 1900.
Arch. f. wiss. Phot. II, 1900, S. 238.
Chem. Centralbl. II, 1900, S. 889.

statt mit Gelatine etc., mit Kieselsäuregallerte veremulsionierte und so erheblich empfindlichere Schichten erhalten haben will, als mit einer gereiften Gelatineemulsion.

Genannter Forscher studierte auch die Einflüsse der Konzentrationen von Ag Br-Gelatinelösungen auf das Reifen. Die Resultate stehen zu den bereits von Monckhoven[1]) gefundenen in Widerspruch.

Letztgenannter Autor fand, dass mit wenig Wasser verdünnte Gelatineemulsionen schneller reifen, während L. de Bruyn gerade das Gegenteil konstatierte, indem stärkere Konzentrationen zu langsamerem Ansteigen der Empfindlichkeit neigen. —

β. Temperatureinflüsse.

Es können Reifungen in der Kälte oder in der Wärme durchgeführt werden.

Für Reifungen in der Kälte (bei gewöhnl. Temperatur) kommen weiter die Aggregatzustände der Emulsionen in Betracht, d. h. ob dieselben flüssig (zu erwähnen ist, dass Emulsionen mit sehr geringem Gelatinegehalt [$^1/_2$ $^0/_0$] in der Kälte nicht erstarren)[2]) oder erstarrt in die Reifungsstadien eintreten. (Nach H. W. Vogel[3]) gerinnen noch 1 $^0/_0$ige Gelatinelösungen beim Erkalten). —

Die Reifung durch längere oder kürzere Digestion in der Wärme kann vor oder nach dem Waschen der Emulsionen erfolgen. Ferner ist zu erwähnen, dass eine Reifung in der Kälte, resp. in der Wärme weniger gut von statten geht, wenn die betreffenden Emulsionen neutral oder sauer reagieren. Ein besseres Reifen erfolgt stets bei Gegenwart von etwas Alkali z. B. NH_4OH. (Vergl. Emulsionszusätze.)

---

[1]) Monckhoven, Phot. Archiv, 1880, S. 192.
„ Vergl. auch Eder, Handbuch III, 1890, Kap. VI, S. 42.

[2]) Eder, Handb. III, 1890, S. 38.

[3]) H. W. Vogel, Handb. I, 1890, S. 303.

Eine vorteilhafte Reifung soll nach Eder[1]) und Henderson[2]) darin bestehen, dass man Emulsionen öfters schmilzt und dann erstarren lässt.

γ. Einflüsse der bei der Emulsionsbereitung erfolgten Zusätze von Elektrolyten etc.

In einer Abhandlung über „künstlerische Negative“ macht Abney[3]) darauf aufmerksam, dass Emulsionen für Landschaftsplatten wenigstens 5 % Ag J enthalten sollten, desgl. erwähnt v. Gothard,[4]) dass Jodzusatz die Beschaffenheit einer Emulsion verbessere; auch wird in anderen Arbeiten[5]) darauf hingewiesen, dass Jodsilberzusatz Erzielung höchster Empfindlichkeit bedingt.[6])

Ferner hat Na Cl als Reifungsmittel praktische Anwendung gefunden[7]). Stolze[8]) macht darauf aufmerksam, dass in einer Emulsion nach Henderson der wirksame Bestandteil das sich intermediär bildende Kaliumkarbonat ist. Diese Reifung scheint mit derjenigen von J. Plener[9]) identisch zu sein. Plener versetzt „unreife“ Ag Br-Gelatinegemische mit Natriumkarbonat und bezeichnet diese Operation als das „Nach-

---

[1]) Eder, Handb. III, 1890.
[2]) Henderson, Eders Jahrb. 1888, S. 470.
[3]) Abney, Eders Jahrb. 1887, S. 161.
[4]) v. Gothard, Eders Jahrb. 1888, S. 239.
[5]) Vergl. u. a. die Untersuchungen von
V. Schumann, Eders Jahrb. 1889 II, S. 221.
Vergl. auch H. W. Vogel, Handb. I, 1890, S. 202.
[6]) Vergl. Brit. Journ. 1890, S. 307.
Phot. Nachr. 1890, S. 414.
Eders Jahrb. 1891, S. 454.
Vergl. dagegen H. W. Vogel, Handb. I, 1890, S. 202.
[7]) Vergl. D. Phot.-Ztg. 1888, S. 18.
Eders Jahrb. 1889 II. S. 381.
[8]) Stolze, Phot. Nachr. 1892. S. 104.
Eders Jahrb. 1893, S. 401.
[9]) J. Plener, Eders Jahrb. 1887, S. 199.

reifen" einer Emulsion. Ebenso erzielt Bolton[1]) durch Soda-Zusatz Emulsionen von bestimmtem Charakter. Dass ferner durch Zusatz von starken Alkalien, wie Ammoniak, die Empfindlichkeit einer Emulsion erhöht wird, ist gleichfalls bekannt.[2])

Weiter fand Redding[3]), dass ein Baden der Emulsionsplatten in Natriumsulfitlösung erstere empfindlicher macht, welche Thatsache zum Teil auf die, wenn auch nur schwach reduzierende Wirkung genannten Salzes auf das Halogensilber zurückzuführen ist. Auf gleichem Vorgange beruhen Zusätze von Hydrochinon und Pyrogallol[4]), von denen ersteres Biering[5]) für Reifungszwecke, wie auch für die Haltbarkeit der Emulsionen sehr geeignet fand.

Als weitere Reifungszusätze sind noch anzuführen: Triaethylamin, welches Miethe[6]) an Stelle des Ammoniaks zur Reifung feinkörniger Gelatineemulsionen für Miniaturaufnahmen anwendete, Harnstoff[7]), welcher das Reifen in der Kälte begünstigen soll, Acetylchlorid[8]), welches nach E. Colby die Lichtempfindlichkeit einer Emulsion bis auf das Vierfache

---

[1]) Bolton, Bull. de la Soc. Franç. de Phot. 1891, S. 116.
Phot. Corresp. 1891, S. 442.
Eders Jahrb. 1892, S. 384.

[2]) Vergl. Eder, Handb. III, 1890, S. 44.

[3]) Redding, Phot. Journ. 1890, S. 62.
Eders Jahrb. 1891, S. 455.

[4]) Vergl. Phot. Archiv, 1886, S. 230.
Eders Jahrb. 1887, S. 298.

[5]) Biering, Phot. Archiv, 1888, S. 121.
Eders Jahrb. 1889 II, S. 381.

[6]) Miethe, Phot. Nachrichten, 1890, S. 425.
Phot. Wochenbl. 1890, S. 182 u. 189.
Eders Jahrb. 1891, S. 454.

[7]) P. Scheers, Bull. Assoc. Belge Phot. 1896, S. 47.
Eders Jahrb. 1896, S. 475.

[8]) E. Colby, Phot. Rundsch. 1896, S. 222.
Eders Jahrb. 1896, S. 475.
Eders Jahrb. 1897, S. 401.

steigert und Glycerin, welches nach Wilde[1]) schleirige Emulsionen giebt, somit einen zu starken Einfluss auf die Reifung derselben ausübt.

Eine Stellung für sich nehmen unter den Emulsionszusätzen Bromammonium, Alaun und Chromalaun ein. Ersteres soll nach J. Plener[2]) die Empfindlichkeit nicht erhöhen, sondern eher herabdrücken, jedoch den betreffenden Emulsionen Dauerhaftigkeit verleihen, während Alaun und Chromalaun zur Erzielung von Klarheit, ferner zum Gerben der Gelatine[3]) Verwendung finden. H. W. Vogel[4]) empfiehlt an Stelle von Chromalaun Chininsulfat.

Schliesslich sei noch der Säurezusätze zu Emulsionen Erwähnung gethan, die, wie bereits unter β gesagt, keinen Einfluss auf die Erhöhung der Empfindlichkeit haben, jedoch in verschiedenen Beziehungen zu dem Charakter von AgBr-Gelatinegemischen stehen können[5]).

So z. B. fand Eder,[6]) dass Citronensäure die Klarheit einer Emulsion (speziell Silberoxydammoniakemulsion) fördert. Ferner berichtet L. Belitski[7]) über ein Unterbrechen der Reifung vermittelst Schwefelsäure bei Emulsionen, welche nach der Ammoniakmethode dargestellt sind, und bei welchen ein Übelstand in der mehr oder weniger starken Nachreifung vom Erstarren bis zum Waschen durch das Ammoniak zu erblicken

---

[1]) Wilde, Phot. Nachr. 1892, S. 84.
Phot. Wochenbl. 1892, S. 30.
Eders Jahrb. 1893, S. 400.

[2]) J. Plener, Eders Jahrb. 1887, S. 201.

[3]) Eder, Handb. III, 1890, S. 64.
Henderson, Eders Jahrb. 1888, S. 470.
Phot. News 1887, S. 436.
Phot. Wochenbl. 1887, S. 275.

[4]) H. W. Vogel, Handbuch I, 1890, S. 304.

[5]) Vergl. Stolze, Eders Jahrb. 1890, S. 306.
Phot. Wochenbl. 1889, S. 233.

[6]) Eder, Jahrb. 1889 II, S. 380.

[7]) Belitski, Eders Jahrb. 1889. II, S. 107.

sei. Die mit H_2SO_4 neutralisierten Emulsionen sollen nach dem Erstarren eine grössere Steifheit zeigen.

Über die Einleitung des Reifungsprozesses mit Hilfe von kolloidalem Silber stellten R. Abegg und C. Herzog Versuche an[1]).

δ. Mischungsverhältnisse von Emulsionen verschiedenen Empfindlichkeitsgrades.

Vielfach werden zur Erzielung grösserer Empfindlichkeiten Emulsionen verschiedenen Reifungsgrades in bestimmten Verhältnissen gemischt. Diese Art der „Reifung" führt zu Emulsionen grosser Gleichmässigkeit und es giebt Praktiker, welche dieser Methode ausschliesslich den Vorzug geben. Über das Mischen verschiedener Emulsionen vergl. Wilde[2]), ferner Eder[3]) und Burton[4]), nach deren Angaben die Empfindlichkeit einer Mischung von gereifter mit wenig gereifter Emulsion grösser sein soll, als das Mittel der Empfindlichkeit beider.

Auch V. Schumann[5]) fand, dass eine wenig empfindliche Emulsion durch Kombination mit einer hochempfindlichen zehnmal empfindlicher werden kann, wenn man ersterer nur ein Zehntel der letzteren beimischt.

Für Reifungen von bereits in Schichten gegossenen Emulsionen kommen, abgesehen von einer Behandlung mit Farbstofflösungen zwecks Sensibilisation für bestimmte Farbenbezirke des Spektrums, (orthrochromatische Schichten), Einwirkungen von Gasen, speziell von gasförmigem Ammoniak,

---

1) R. Abegg und C. Herzog, Arch. f. wiss. Phot. I, 1899, S. 114, vgl. auch Baur und Portius, Phys. Zeitschr. III, 491, 1902.

2) Wilde, Eders Jahrb. 1887, S. 278.

3) Eder, Handb. III, 1886, S. 117. 1890, S. 144. Jahrb. 1887, S. 297 (letzter Abschn.).

4) Burton, Phot. Arch. 1884, S. 181. Brit. Journ. Phot. 1884, No. 1252.

5) V. Schumann, Eders Jahrb. 1887, S. 298; Phot. Corresp. 1885, S. 232.

wohl auch von Ammoniaklösungen, in Betracht. Hinsichtlich des Charakters solcher Reifungen zum Unterschied von denjenigen unter α—δ aufgeführten, sind wesentlich neue Momente nicht zu erkennen[1]).

b. Empfindlichkeiten von Emulsionen.

Abgesehen von dem Zusammenhang zwischen Reifungstechnik und Empfindlichkeit, ergeben sich bei weiterer Betrachtung derselben noch eine Reihe anderer Beziehungen.

Es ist bekannt, dass zwischen der Empfindlichkeit feuchter und trockener Emulsionen ein Unterschied besteht, indem erstere weniger empfindlich sind, als letztere. Nach F. Schmidt[2]) beträgt die Empfindlichkeit einer trockenen gegenüber einer noch feuchten Schicht etwa rund das Doppelte.

Ferner sind Beobachtungen über Empfindlichkeitsschwankungen beim Trockenprozess der Emulsionen von Interesse. So fand z. B. Belitski[3]), dass langsamer getrocknete Platten bedeutend empfindlicher sind. Rob. Baltin[4]), degl. M. Wolf[5]), beobachteten eine Empfindlichkeitssteigerung bei längerem Lagern[6]) trockener Emulsionsschichten. Letzterer fand ausserdem, dass die hierdurch erzielte Empfindlichkeit bald ein Maximum erreicht, auf welchem die Schichten sich längere Zeit erhalten, später jedoch wieder periodisch abnimmt. Die Emulsionen befinden sich nach der Annahme genannten Autors

---

[1]) Eder, Handb. III 1890, S. 47.
[2]) F. Schmidt, Eders Jahrb. 1893, S. 192.
[3]) Belitski, Eders Jahrb. 1888, S. 220.
[4]) Rob. Baltin, Eders Jahrb. 1889 II, S. 196.
[5]) M. Wolf, Eders Jahrb. 1892, S. 257.
[6]) Vergl. E. Howard Farmer, welcher fand, dass möglichst ausgetrocknete Platten andere an Bildschärfe übertreffen. British Journ. of Phot. XLII No. 2098, S. 457. Arch. f. wiss. Phot. II 1900, S. 201.

auch nach völligem Austrocknen in einem labilen, mit der Zeit veränderlichen Zustand[1]).

Des Weiteren interessieren Temperatureinflüsse auf die Empfindlichkeit der Emulsionen.

V. Schumann[2]) beobachtete den Zusammenhang von Wärme und Empfindlichkeit. Nach Angaben des genannten Forschers vermindert sich dieselbe, wenn eine Emulsionsplatte bei etwas höherer Temperatur getrocknet wird; sie scheint dagegen zuzunehmen, wenn die Erwärmung nach dem Trocknen erfolgt.

In neuerer Zeit haben ferner Untersuchungen angestellt: Wallot[3]), Steiner[4]), Dewar, Abney, insbesondere Precht[5]) und auf dessen Veranlassung A. Schellen[6]). Letzterer hat gezeigt, dass die Empfindlichkeit der AgBr-Gelatine sich in dem Temperaturintervall von — 20° bis + 90° C nicht ändert. Durch sehr starke Abkühlungen dagegen wird sie nach J. Joly[7]) vermindert. Letzteres beobachteten auch A. u. L. Lumière[8]) bei ihren Versuchen über die Einwirkung von flüssiger Luft auf Gelatinetrockenplatten.

Schliesslich sei eine Empfindlichkeitssteigerung durch Hinterkleiden von Emulsionsschichten mit weissem Material (Papier) erwähnt. Versuche hat in dieser Hinsicht Brewster 1850 und nach ihm Colson[9]) angestellt. Die so erhöhte

---

1) Vergl. Precht, Arch. f. wiss. Phot. I, 1899, S. 11.
2) V. Schumann, Eders Jahrb. 1893, S. 160.
3) Wallot, Phot. Mitteil. 33, S. 244.
Eders Jahrb. 1897, S. 365.
4) Steiner, Eders Jahrb. 1897, S. 365.
5) Precht, Eders Jahrb. 1897, S. 364.
6) Schellen, Dissertation, Münster 1898.
Atel. d. Phot. 1896, S. 52.
Eders Jahrb. 1897, S. 364.
7) J. Joly, Proc. Roy. Dublin Soc. 1896, 8, S. 222—224.
Beibl. d. Ann. Phys. u. Chem. 1896, Bd. 20, S. 779—780.
Eders Jahrb. 1897, S. 364.
8) A. u. L. Lumière, Phot. Corresp. 1899, S. 340.
9) Colson, Phot. Chronik 1897, S. 405.
Eders Jahrb. 1898, S. 381.

Lichtempfindlichkeit wird auf eine Reflexion einfallender Lichtstrahlen zurückzuführen sein.

Es ist nun für die Kenntnis von Ag Br-Gelatinegemischen von Wichtigkeit, Methoden zu besitzen, die Empfindlichkeitsgrade zu bestimmen. Hierbei kommen in Betracht:

1. Die Prüfung von Emulsionen in verschiedenen Reifungsstadien in der Durchsicht dünner Schichten.

2. Sensitometrische Messungen. Auf eine dritte Methode komme ich bei der Besprechung der Struktur der unbelichteten Trockenplatte zurück.

Es ist eine sehr bekannte Thatsache, dass Emulsionen verschiedener Empfindlichkeit dies äusserlich durch charakteristische Färbungen verraten. So besitzen z. B. hochempfindliche Ag Br-Gelatinegemische in der Aufsicht eine fast citronengelbe Farbe, während weniger empfindliche von mehr blassgelber Färbung sind. Ferner kann man Emulsionen, welche für verschiedene Zwecke hergestellt sind, mithin verschiedene Empfindlichkeiten besitzen, gleichfalls äusserlich von einander unterscheiden. Ich erinnere z. B. an das Aussehen einer Diapositivplatte gegenüber einer hochempfindlichen Trockenplatte.

Inwieweit der Reifungsprozess durch rein äusserliche Betrachtung in der Durchsicht der Schichten zu erkennen ist, hat G. Wolfram[1]) gezeigt. Derselbe kommt auf Grund seiner angestellten Versuche zu dem Schluss, dass Emulsionen gleicher Empfindlichkeit, gleiche Durchlassfarben zeigen. Wenn auch diese Art von Erkennen für die Praxis von Wichtigkeit zu sein scheint, so ist die Methode doch rein individuell und stellt an die Farbenempfindlichkeit des Auges sehr hohe Anforderungen. Es bedarf somit grosser Übung, um den hohen Prozentsatz an Beobachtungsfehlern einigermassen zu eliminieren.

Ausserordentlich genaue Resultate liefern die sensitometrischen Messungen.

Früher basierten dieselben im Prinzip auf der Ermittlung des bereits erwähnten Schwellenwertes. Die Lichtempfindlich-

[1]) G. Wolfram, Eders Jahrb. 1888, S. 437.

keit ist dann nach Eder[1]) umgekehrt proportional der bis zur Erreichung des ersten Lichteindruckes notwendigen Lichtmenge, gegeben durch das Produkt J • t. Neuerdings zieht man bei diesen Untersuchungen die Schwärzungsgrade im Entwickler (Gradation) mit in Betracht und verfolgt dieselben in Bezug auf ihre Dichtigkeit photometrisch[2]).

4. Nach der Betrachtung allgemeiner Verhältnisse in AgBr-Gelatineemulsionen ist die Kenntnis der Schichtdicken verschiedener Trockenplattenfabrikate für weitere Untersuchungen von Wichtigkeit. Litteraturangaben existieren nur wenig darüber, da man allgemein der Ansicht ist, dass Werte für Schichtdicken sich aus der Giesstechnik vermittelst Maschinen ergeben. Diese daraus resultierenden Zahlen entbehren aber für wissenschaftliche Untersuchungen der Genauigkeit. Gewöhnlich werden erstere angegeben bis auf zwei Decimalen, wodurch für eine grosse Reihe Fabrikate der gleiche Wert entsteht, während sie in Wahrheit hinsichtlich der Schichtendicke, wenn auch nur gering, von einander abweichen. Z. B. giebt J. Gaedicke[3]) die mittlere Dicke einer Gelatineemulsionsschicht mit 0,02 mm, diejenige einer Kollodiumschicht mit 0,003 mm an. Im folgenden werde ich zeigen, dass erstens die Schichtdicke einer Emulsion verschieden ist, je nach dem Zweck, welchem dieselbe dienen soll; zweitens aber auch Unterschiede in verschiedenen Fabrikaten existieren, die für ein und dieselbe Kategorie von Aufnahmen hergestellt sind.

---

[1]) Eder, System der Sensitometrie photogr. Platten, Sitzgsber. d. kaiserl. Akad. d. Wiss. Wien, 1899, 1900, 1901. Handb. I_2, 1891, S. 428.

[2]) Weitere Untersuchungen über Lichtempfindlichkeit, sowie Sensitometrie, siehe Hurter u. Driffield, Abney, Eders Jahrb. 1894; ferner Eder, Precht, Englisch, Schwartzschild, Arch. f. wiss. Phot. 1899 bis 1901.

[3]) J. Gaedicke, Eders Jahrb. 1892, S. 102.
Vergl. V. Schumann, Eders Jahrb. 1891, S. 217 f.

Die Messungen wurden nach einer Reihe von Vorversuchen vermittels des Zeiss-Abbé'schen Dickenmessers[1]) ausgeführt, welcher sich für diese Zwecke ganz hervorragend bewährt hat.

Die Ausführung der Dickenmessungen erfolgte durch Feststellung der Mittelwerte aus einer Reihe Einzelmessungen an dem betreffenden Fabrikat. Jede Einzelmessung bestand in der Ermittlung der Dicke der Unterlage + Schicht und in einer gleichen nach Entfernung der letzteren. Die absolute Dicke ergab sich also aus der Differenz zweier Messungen. — Als vorteilhaft hat es sich dabei erwiesen, vor dem Messen einzelne Platten in kleine Teile zu zerschneiden, diese auf der Glasseite peinlichst zu säubern, dann mit etwas Wasser zu befeuchten und hierauf auf der justierten Glasplatte des Apparates durch Adhäsion haften zu lassen, so dass bei jedesmaligem Entfernen der Schicht von der Unterlage durch ein scharfes Messer, letztere in gleicher Lage verblieb.

Ein Verschieben der Schichtunterlage, der Glasplatte hatte stets Fehler zur Folge, da sich die geringste Unebenheit, vor allem die nicht genaue Planparallelität des Glases bei der Einstellung des Apparates bemerklich machte. — In nachstehender Tabelle sind die Mittelwerte der Schichtdicken verschiedener Trockenplattenfabrikate zusammengestellt.

Der Mittelwert für eine gewöhnl. Trockenplatte beträgt aus den Einzelwerten 1—15 der Tabelle 0,0242 mm. Vergleicht man die Werte mit dem von Gaedicke angegebenen (vergl. S. 24) so zeigen sie in der Hauptsache mit diesem Übereinstimmung; jedoch ist letzterer zu erweitern. Die Schichten der einzelnen Fabrikate bewegen sich rund zwischen 0,02—0,03 mm. Abweichend davon sind die Schichtdicken von Platten, welche für bestimmte Zwecke hergestellt werden, nämlich:

---

[1]) Für leihweise Überlassung des Apparates bin ich Herrn Prof. Dr. Feussner in Marburg zu grösstem Dank verpflichtet.

1. Diapositiv- inkl. photomechanische Platten: 0,01 bis 0,02 mm.
2. Orthochromatische Schichten: 0,05 mm.

Tabelle I.
Schichtdicken verschiedener Trockenplattenfabrikate.

Fabrikat:	Schichtdicke in mm:	Messungen Mittel aus:
1. Errtee-Diapositiv (Talbot, Berl.)	0,0138	36 (an 2 Platt.).
2. Apollo-Photomechan. Platte .	0,0145	32 „ 2 „
3. „ Diapositiv-Platte . . .	0,0163	36 „ 2 „
4. Sachs-Trockenplatte	0,0176	32 „ 2 „
5. Schippang und Wehenkel . .	0,0179	32 „ 2 „
6. Schleussner-Moment	0,0196	33 „ 2 „
7. Lomberg-Trockenplatte . . .	0,0198	32 „ 2 „
8. Perutz-Trockenplatte	0,0211	36 „ 2 „
9. Schleussner-Normal	0,0225	66 „ 3 „
10. Anilin-Aktienplatte	0,0245	34 „ 2 „
11. Apollo-Rapid	0,0266	66 „ 2 „
12. Steinschneider-Trockenplatte .	0,0273	32 „ 2 „
13. Hertzka-Trockenplatte . . .	0,0281	34 „ 2 „
14. Monopol-Trockenplatte . . .	0,0311	24 „ 2 „
15. Westendorp und Wehner . .	0,0339	32 „ 2 „
16. Isolar-Orthochrom. (Anilin-Act.)	0,0467	32 „ 2 „
17. Perutz (orthochrom.)	0,0522	36 „ 2 „

Absolute Genauigkeiten sind, wie bei allen Messungen, so auch hier nicht zu erzielen. Z. B. kondensiert eine trockne Gelatineschicht bei längerem Liegen an der Luft Wasserdampf. Die Folge davon ist eine mehr oder weniger starke Quellung, wodurch Verschiebungen in der Dicke der Schicht stattfinden.

Um diese Einflüsse zum Teil zu eliminieren, wurden die Messungen in möglichst trocknen und gleichmässig temperierten Räumen ausgeführt. Ein Trocknen der Schichten durch Wärme oder im Exsiccator würde zu keinen vergleichbaren Messungen geführt haben, da sich aus Kontraktionen der Gelatine relative Werte ergeben hätten. Über die Dicke reduzierter und fixierter Schichten siehe Kap. II.

B.
Die Struktur unbelichteter Trockenplatten.

Im vorstehenden Abschnitt A, 3b, habe ich erwähnt, dass ein Kriterium für die Beendigung des Reifens einer Emulsion gegeben ist:

1. In den sich verändernden Durchlassfarben. 2. In der Beurteilung einer bestimmten Sensitometerskala.

In nachstehendem habe ich mir die Erforschung des Reifungsprozesses, soweit er sich für das Auge sichtbar vollzieht, an der Hand mikroskopischer Untersuchungsmethoden zur Aufgabe gestellt.

1. Bedeckt man einen Teil der Schicht einer photographischen Trockenplatte unter Zuhilfenahme eines Zwischenmediums (z. B. Canadabalsam) mit einem Deckglas und bringt dieses so hergestellte Präparat unter ein Mikroskop mit starker Vergrösserung (Immersion), so bemerkt man bei sehr intensiver Beleuchtung (am besten bei direkt einfallenden Sonnenstrahlen), dass sich die vorher dem Auge als homogen erscheinende Schicht in Einzelgebilde auflöst, welche völlig irregulär durch das Bindemittel zusammengehalten werden und die in Bezug auf Gestalt und Grösse die mannigfaltigsten Erscheinungen darbieten. Hebt oder senkt man den Tubus, so bemerkt man ferner, dass die Mehrzahl der Partikel kuglige Gebilde vorstellen, eine Thatsache, auf welche bereits Kaiserling[1]) aufmerksam gemacht hat.

Diese Einzelgebilde, welche aus Halogensilber bestehen, führen den Namen „Plattenkorn", ihre Gesamtheit bezeichnet man als „das Korn der Schicht".

Der Begriff Plattenkorn wird vielfach gänzlich falsch gedeutet[2]) und erfährt besonders mit dem Ausdruck „Struktur einer Platte" Verwechslungen.

Während letztere schon bei mässiger Vergrösserung eines Negativs (z. B. durch Projektion) durch Interferenzerscheinungen

---

1) 2) } Kaiserling, Phot. Mitteil. 1898, Heft 1 u. 2.

wahrnehmbar wird, ist das eigentliche Korn erst bei relativ starken Vergrösserungen sichtbar.

Da nun sehr starke mikroskopische Systeme bekanntlich geringe Tiefenwirkungen besitzen, liessen sich eingehendere Untersuchungen über das Korn der Emulsionen nicht ohne weiteres an Plattenschichten von gewöhnlicher Dicke anstellen. Die zur Untersuchung gelangenden Präparate wurden vielmehr so gefertigt, dass gewöhnliche Plattenschichten erst durch Wasser zur Quellung gebracht, hierauf von der Unterlage losgelöst, dann bei gelinder Wärme geschmolzen und schliesslich in geringer Menge (meist genügte ein kleiner Tropfen) auf Objektträger, (die vorteilhaft etwas angewärmt waren) gebracht wurden. Durch gelindes Aufdrücken von Deckgläsern liessen sich dann äusserst dünne Schichten erzielen, welche für die Betrachtung mit einem homogenen Öl-Immersionssystem als völlig ausreichend erschienen. In gleicher Weise wurde mit selbstbereiteten, wie auch mit gütigst mir für vorliegende Untersuchungen überlassenen Emulsionen des Handels verfahren.[1])

2. Vor Beginn der eigentlichen Untersuchungen musste abermals die Frage behandelt werden, ob längere Belichtungen das $AgBr$-Korn sichtbar beeinflussen, so dass irgendwelche Fehlerquellen für weitere Untersuchungen bei Tageslicht dadurch entstehen. Durch Vergleichen sehr lang belichteter, wie völlig unbelichteter Emulsionsschichten unter dem Mikroskop bei rotem Dunkelkammerlicht wurden analog dem Resultat anderer Forscher[2]) sichtbare Veränderungen an den belichteten Körnern nicht konstatiert.

Das erste Resultat, welches sich mir bei der mikroskopischen Untersuchung von Emulsionen entgegenstellte, war die merkwürdigerweise bisher gänzlich übersehene Thatsache, dass $AgBr$-

---

[1]) Insbesondere bin ich den Herren Fr. Hoffmann (Firma Unger & Hoffmann, Dresden) und Dr. Schleussner, Frankfurt a. M. für die jeder Zeit bereitwillige Unterstützung zu Dank verpflichtet.

[2]) Vergl. Kaiserling, Phot. Mitteil. 1898.

Gelatinegemische in bestimmten Reifungsstadien Kornformen aufweisen, die verschieden sind von den seither beobachteten.

Neben den bereits erwähnten kugligen Gebilden traten polygonale speziell tetraedrische Formen auf, welche im Anfang für auskrystallisierte Salze gehalten wurden, jedoch bestehen blieben, wenn man letztere durch längeres Waschen der Emulsionen entfernte.

Fig. 1, 2, 3 u. 4, Taf. I, stellen Mikrophotogramme untersuchter Schleussner-Emulsionen dar.[1]) Besonders charakteristisch sind die Korntetraeder in Fig. 1, 2 u. 4. Bei genauerer Betrachtung letzterer (z. B. in Fig. 1) bemerkt man ausser der charakteristischen äusseren Form eine teilweise mehr oder weniger stark ausgeprägte Fächerung im Inneren des Kornes, wodurch die Annahme, dass man es mit tetraedrischen Gebilden zu thun hat, noch wahrscheinlicher wird.

Ferner vermutete ich in genannten krystallinischen Kornformen eventuell ein Unterscheidungsmerkmal für Mischemulsionen des Handels von einfachen AgBr-Emulsionen gefunden zu haben.

---

[1]) Die Aufnahmen erfolgten mit einem mikrophotographischen Apparat horizontaler Anordnung von C. Zeiss in Jena, unter Verwendung einer mikroskopischen Ausrüstung der gleichen Firma. Zum Photographieren bewährte sich besonders die homogene Öl-Immersion 2,00 äquival. Brennweite, sowie Projektionsokular No. 4. Als Lichtquelle diente Auerlicht, zeitweise auch Kalk- sowie elektrisches (paralleles) Bogenlicht.

Leider kann ich die von Kaiserling bereits erwähnten Gründe, dass Kornaufnahmen nie ganz scharf zu werden pflegen, nur bestätigen. Die Möglichkeit, die Schärfe der Bilder zu steigern, war allerdings in bestimmten Fällen gegeben durch passende Abstimmung des verwendeten Zettnow'schen Filters und Wahl einer kleineren Apertur. Jedoch führte letztere stets zu stark ausgebildeten Beugungsringen (siehe Tafel II), weshalb stellenweise eine mehr oder weniger starke Unschärfe, als eine Veränderung der charakteristischen Form des Kornes durch Beugungserscheinungen in Kauf genommen wurde.

Jedoch musste ich diese Annahme fallen lassen, da an selbstbereiteten Koch- und Kaltemulsionen (Vorschriften nach Székely[1]), Eder[2]), Obernetter etc.), welche ausschliesslich Ag Br enthielten und gradatim teils durch Digestion in der Wärme, teils in der Kälte gereift waren, nach einer bestimmten Zeit der Reifung gleichfalls ein Krystallinischwerden des Kornes konstatiert werden konnte.

Fig. 3, Tafel III stellt die Aufnahme einer ungewaschenen Kaltemulsion nach Obernetter im Reifungsstadium von $^1/_2$ Std. dar. Die Mitte des Gesichtsfeldes zeigt einen grösseren Krystall von ausgeschiedenen Salzen. Die eigentümlichen Schlierenbildungen um das Emulsionskorn haben ihre Ursache in der ausgetrockneten Gelatineschicht des Präparates.

3. Ausser dem Krystallinischwerden des Ag Br-Kornes beim Reifen wurde ferner die bereits von anderen Forschern gefundene Kornvergrösserung gleichfalls beobachtet.[3])

Bisher sind meines Wissens nur sehr vereinzelt diesbezügliche Untersuchungen und Messungen darüber angestellt worden[4]), Zeichnungen oder Photographieen der Korngrössenverhältnisse beim Reifen existieren überhaupt nicht. Um somit eine genaue Vorstellung letzterer zu geben, wurden von gradatim gereiften Emulsionen in bestimmten Zeitintervallen Präparate gefertigt und diese dann photographiert. Tafel II stellt die Aufnahmen einer Székely-Emulsion dar vom Beginn bis zu zwei Stunden der Reifung in der Wärme. Fig. 1 zeigt die Emulsion direkt nach dem Mischen. Die Ag Br-Körner sind sehr klein und stellen ausnahmslos kuglige Gebilde dar. Fig. 2 bildet das erste Reifungsstadium nach $^1/_2$ Std. Der Unterschied hinsichtlich der Korngrösse gegenüber Fig. 1 ist so

---

1) Vergl. J. Schnauss, Recept-Taschenbuch f. Photogr. 1883, S. 5. Desgl. Phot. Corresp. 1883, S. 262.

2) Eder, Handb. III, 1890; (Silberoxydammoniakemuls.)

3) Eder, „ „ „ S. 40 u. 41.

4) Eder, Phot. Corresp. 1880, No. 195, S. 30. (Mikroskop. Mess.)

augenscheinlich, dass weitere Erläuterungen überflüssig erscheinen. Ebenso ist in Fig. 3, Taf. II (Reif. n. 1 Std.) und Fig. 4 (Reif. n. 2 Std.), eine sehr beträchtliche Kornzunahme gegenüber Fig. 1, zu konstatieren.

Ein Krystallinischwerden der einzelnen Ag Br-Körner läuft nicht mit der Vergrösserung derselben parallel, sondern vollzieht sich augenscheinlich erst nach längerer Digestion in der Wärme oder Kälte. (Vergl. Fig. 4, Tafel II).

Sehr interessant ist ferner die Thatsache, dass eine Kornvergrösserung bei reinen AgBr-Emulsionen nur bis zu einem bestimmten Grad der Reifung ersichtlich wird. Bei der Eder'schen Silberoxydammoniakemulsion (Tafel III) hat es sogar den Anschein, als ob die Körner in dem Stadium der Überreife wieder an Grösse abnehmen.

Um die Verhältnisse der Korngrössenzunahme beim Reifen mikroskopisch messend zu verfolgen, musste durch Vorversuche ermittelt werden, in welcher Weise eine Messmethode Verwendung finden konnte, die jedem zugänglich ist und an die pekuniären Opfer des einzelnen nicht gar zu hohe Ansprüche stellt.

Eine mikrometrische Messung war der unregelmässigen Form der Körner wegen nicht thunlich.[1])

Ich habe deshalb versucht die Flächenausdehnung der Körner auf einem anderen, einfachen Weg zu ermitteln. Es kam dabei weniger darauf an, einen ganz genauen Wert zu erhalten, als vielmehr die Gesetzmässigkeiten der Änderung der Korngrössen etc. festzustellen.

Befestigt man auf dem Okular des Mikroskopes einen Zeichenapparat, auf dem Zeichentisch ein Stück Millimeterpapier und bringt Zeichenfläche und Gesichtsfeld durch den

---

[1]) Vergl. Kaiserling, Praktikum der wissensch. Phot. Berlin 1898, S. 308.
Virchows Archiv Bd. 133.

seitlichen Spiegel des Apparates in Koinzidenz, so kann man bequem die Korngebilde im Gesichtsfeld mit einem spitzen Bleistift auf dem Papier umreissen.

Die gezeichneten Kornflächen lassen sich dann leicht nach Quadratmillimetern austaxieren und ergeben die gefundenen Zahlen dividiert durch das Quadrat der Vergösserung die wirklichen Flächenwerte. Dass sich in der That nach einiger Übung ziemlich genaue Messungen anstellen lassen, beweist die fast genaue Übereinstimmung einiger Werte von Längsausdehnungen der Körner mit bereits von anderer Seite gegebenen.[1]) Das Messen der grössten Längsausdehnung der gezeichneten Kornflächen erfolgte mit einem in halbe Millimeter geteilten Massstab. (Grenze der Ablesung = 0,25 mm). Das Mittel der gefundenen Werte wurde durch die Vergrösserung des Mikroskopes dividiert:

Mikrometrische Messungen von Kaiserling.[2])	Messungen nach Eder.[3])	Messungen durch Aufzeichnung und Ablesung mit einem in $^1/_2$mm geteilt. Massstab.
Mehrzahl der Ag Br-Körner bei einer bestimmten Emulsion, im Mittel: **0,0013** mm	Angestellt an einer Székely-Emulsion: **0,0008** bis **0,0015** mm	Ausgeführt an einer sehr unempfindl. Emuls.: **0,0016** mm[4])

Für die Aufzeichnungsmethode sind naturgemäss bestimmte Grenzen gesetzt. So z. B. lassen sich die bis jetzt existierenden feinkörnigsten Emulsionen nicht zeichnen, da hierbei entstehende Fehler, namentlich wenn stellenweise nur

---

[1]) Vergl. auch Fr. Kogelmann, Isol. d. Substanz d. latenten Bildes, Graz 1894, S. 38.
Eders Jahrb. 1895, S. 418,

[2]) Kaiserling, Phot. Mitteil. 1898.

[3]) Eder, Mikroskop. Messungen bei Bromsilber-Gel.-Emuls. Phot. Corresp. 1880, Bd. 17, S. 30. auch Handb. III, 1890, S. 40.

[4]) Mittel aus 15 Messungen.

Punkte in Betracht kommen, zu grosse sein würden. Jedoch ist sie gut anwendbar bei Emulsionen in Reifungsgraden, wie sie die allgemeine photographische Praxis benötigt.

Im Anschluss an diese Messmethode sei erwähnt, dass eine bei Beginn dieser Untersuchungen aufgestellte Spekulation, der Technik dadurch, in Verbindung mit sensitometrischen Messungen, ein neues Hilfsmittel zur Erkennung der Reifungsstadien in die Hand zu geben, sich als erfolglos erwies, da erstens jede Emulsion innerhalb der Reifung verschiedene, vielfach wechselnde Korngrössen zeigt, welche abhängig sind von diversen Einzelheiten des Prozesses, ferner aber sehr starke Reifuugsgrade, die allerdings weniger für die Technik in Betracht kommen, sich hinsichtlich der Korngrössen überhaupt nicht mehr erkennen lassen.

Es seien nun einige Korngrössenwerte selbstbereiteter und gradatim gereifter, wie auch von Fabriken hergestellter Bromsilbergelatine-Emulsionen mitgeteilt.

Die Reifung einer Székely-Emulsion bewegte sich hinsichtlich der Korngrössen[1]) im Mittel von 0,000 000 72 mm^2 (nach d. Mischen) bis 0,000 00 59 mm^2 (n. 1 Std. d. Reif.), (Maximum der Korngrösse). Genannte Messungen wurden nicht an der im Bild wiedergegebenen Emulsion ausgeführt; es decken sich somit die angegebenen Korngrössenverhältnisse nicht mit denen der Abbildungen. Während das Maximum der Korngrösse bei einer zuletzt bereiteten Emulsion nach 1 Stunde cr. erreicht war (vergl. oben), zeigt Fig. 4, Taf. II, dies erst nach 2 Stunden. Man ersieht daraus, dass es zu den grössten Schwierigkeiten gehört, zwei Emulsionen von genau derselben Beschaffenheit herzustellen; stets werden sich bei der Bereitung im kleinen, Temperaturschwankungen, sowie Konzentrationsänderungen der Gelatinelösungen im Charakter des Kornes bemerklich machen. Dasselbe gilt von der Eder'schen Silberoxydammoniakemulsion, welche vom Mischen bis zur Überreife die Werte

[1]) Gemessen bei 1000facher Vergr; Mittel aus je 15 Messungen.

von 0,000 00 12 mm² bis 0,000 00 81 mm² (nach ½ Std. Reif. bei 60—70°, Maximum der Korngrösse) oder 12×10^{-7} mm² bis 81×10^{-7} mm² zeigte. (Vergl. hierzu Fig. 1 u. 2 Taf. III).

Ferner bewegten sich drei zur Untersuchung gelangte Apollo-Emulsionen in folgenden Korngrössen:

Apollo-Emulsion:	Korngrösse in der Zeichnung:	Wirkliche Grösse in der Fläche:		Wirkl. grösste Längsausdehn.:
„sehr unempfindl.“:	1,50 mm²	0,0000015 mm²	od. 15×10^{-7} mm²	0,00 16 mm
„unempfindl.“: . .	3,26 „	0,0000033 „	„ 33×10^{-7} „	0,00 23 „
„hochempfindl.“: .	9,00 „	0,0000090 „	„ 90×10^{-7} „	0,00 36 „

Gemessen bei 1000fach. lin. Vergr. Jeder Wert Mittel aus je 15 Mess.

Bemerken möchte ich, dass Korngrössenmessungen stets an eben erstarrten Emulsionen vorzunehmen sind, denn ich habe gefunden, dass beim Austrocknen der betreffenden Schichten durch Kontraktion der Gelatine gleichfalls eine Zusammenziehung des Kornes stattfindet. Die Messungen würden somit zu relativen Werten führen. Eine in dem Zeitraum von ¼ Std. gereifte Silberoxydammoniakemulsion zeigte die mittlere Korngrösse[1]) von 0,000 00 67 mm². Nach mehrtägigem Austrocknen der Schicht ergab sich folgender Wert: 0,000 00 57 mm². Es hatte also eine Kontraktion von 0,000 00 10 mm² stattgefunden.

Absichtlich habe ich bis jetzt nur die Beziehungen von Korngrössen und Empfindlichkeiten bei einheitlichen, reinen Ag Br-Gelatinegemischen hervorgehoben.

Schwieriger gestaltet sich die Untersuchung von Emulsionen, welche durch Vermischen verschiedener Bereitungsprodukte entstanden sind, also meist Emulsionen des Handels, die unter Umständen auch noch einen bestimmten Prozentgehalt von Ag J enthalten. U. a. lagen mir Emulsionsfabrikate zur Untersuchung vor, welche bei flüchtiger mikroskopischer

[1]) Gemessen bei 1000facher Vergr., Mittel aus je 15 Messungen.

Betrachtung grosse Unterschiede hinsichtlich der Korncharaktere nicht zeigten und doch in den Empfindlichkeitsgraden verschieden angegeben waren.

Bei eingehenderer Untersuchung, insbesondere durch häufiges Vergleichen, liessen sich jedoch die empfindlicheren von den weniger empfindlichen Emulsionen unterscheiden. Mischt man nämlich eine wenig empfindliche Emulsion (reine Ag Br-Emulsion) mit einer hochempfindlichen,[1] so werden bei der mikroskopischen Betrachtung des Gemisches kleine und grosse Kornformen wahrzunehmen sein. Jedoch werden die kleinen Ag Br-Partikel zum Teil beim längeren Stehen des Emulsionsgemisches weiter reifen und somit grösser werden. Da nun ausserdem Jodsilber[2]) in Gelatine keine charakteristischen Reifungserscheinungen zeigt, die Körner vor wie nach dem Reifungsprozess gleich gross sind, so werden weniger empfindliche Mischemulsionen, falls sie AgJ enthalten, an Zahl mehr kleine Körner aufweisen, als empfindlichere Gemische, in denen die Zahl der kleinen Ag Br-Körner zu Gunsten der grossen abgenommen hat. (Vorausgesetzt ist, dass letztere Emulsionen aus den ersteren hervorgegangen sind). Man muss also bei der Untersuchung von Mischemulsionen verschiedener Empfindlichkeit

1. das Verhältnis zwischen der Anzahl der kleinen Formen zu den grossen,

2. die Verschiedenheit der Grössen der kleinen Ag Br-Körner unter sich, ermitteln.

Fig. 1, Tafel IV, zeigt das Anfangsstadium einer sogenannten „photomechanischen“ Apollo-Emulsion, Fig. 2,

---

[1]) Nach J. Gaedicke, Eders Jahrb. 1895, S. 208 stellt, jede im Grossen erzeugte Emulsion, durch die Reifung in grossen Gefässen, eine Mischemulsion dar, bestehend aus Ag Br-Partikeln mit allen möglichen Korngrössen und Empfindlichkeitsgraden, deren geeignetes Verhältnis den Charakter der Emulsion bestimmt. (Siehe auch Hertzka, Eders Jahrb. 1896, S. 36).

[2]) Vergl. Untersuchungen über Jodsilbergelatine von V. Schumann, Eders Jahrb. 1897, S. 357; Phot. Archiv 1896.

Taf. IV, dieselbe gussfertig. Beides sind nach der Korngrösse beurteilt, sehr unempfindliche Emulsionen und anscheinend nicht mit anderen Bereitungsprodukten gemischt.

Fig. 3, Taf. IV, giebt das Anfangsstadium der hochempfindlichen Rapidemulsion, Fig. 4, dieselbe gussfertig wieder. In beiden Photogrammen lassen sich die unter 1 u. 2 (S. 35) aufgestellten Sätze zur Anwendung bringen. —

4. Im Anschluss an vorstehende Untersuchungen sei noch ein kurzer Überblick hinsichtlich der Hypothesen des Reifungsprozesses gegeben.

Nach Schaum[1]) sind drei Möglichkeiten vorhanden, die Veränderungen des Ag Br's in Gelatine beim Reifen und die damit verbundene Lichtempfindlichkeitssteigerung zu erklären.

Einmal kann man den Reifungsprozess als einen Reduktionsvorgang auffassen, d. h. Ag Br wird durch Gelatine, welche als Reduktionsmittel z. B. Silbernitrat gegenüber bekannt ist, zu sogenannten Reifungskeimen reduziert.[2]) [3])

Wenn diese Annahme auch viel Wahrscheinlichkeit hat, so wird sie doch den Reifungsvorgang allein nicht erklären können. Es müsste dann der Abegg'sche Versuch, Emulsionen künstlich mit Ag-Keimen[4]) zu reifen, in allen Stücken geglückt sein, während bekanntlich nur mit bereits gereiften Emulsionen nach Zusatz der künstlichen Keime kontrastreichere Bilder erzielt wurden, sich dagegen ein gleicher bei sehr unempfindlichen, d. h. nicht gereiften Emulsionen als wirkungslos erwies.

---

[1]) K. Schaum, Sitzgsber. der Naturbef. Gesellsch., Marb. 1900, 7. Nov.
Arch. f. wiss. Phot. II, 1900, S. 267.
Eders Jahrb. 1901, S. 280.

[2]) Abegg, Arch. f. wiss. Phot. I, 1899, S. 15.
Guébhardt, Compt. rend. 126, 40, 1898.
Stolze, Eders Jahrb. 1890, S. 306, nach dessen Angaben sich am Reifungsprozess auch das in einer Emulsion vorhandene Alkali beteiligen soll.

[3]) Nicht gelatinehaltige Ag Br - Gemische, wie Kollodiumemulsionen, unterliegen keinen Reifungserscheinungen.

[4]) Abegg u. C. Herzog, Arch. f. wiss. Phot. I, 1899, S. 114.

Zweitens könnte die beobachtete Kornvergrösserung zur Erklärung der Reifungserscheinungen herangezogen werden.

Der Vorgang ist an sich ein einfacher und mit dem bekannten Prozess identisch, dass feinpulverige Niederschläge durch längeres Stehen in der Wärme oder Kälte grobkörniger werden[1]), d. h. dass kleinere Partikel im Gegensatz zu grossen, wie Ostwald,[2]) am Quecksilberoxyd nachgewiesen hat, eine grössere Löslichkeit besitzen und infolgedessen letztere auf Kosten ersterer wachsen.

Drittens wäre eine Erklärung in der Modifikationsänderung, dem Krystallinischwerden des Ag Br - Kornes zu suchen.

Letztgenannter Vorgang ist aber zur Erklärung des Reifungsprozesses unzulänglich, da der Übergang von Körpern labiler Form in eine stabile stets mit einer Abnahme an freier Energie verbunden ist.[3]) Es müsste also das Haloid in diesem Falle nicht empfindlicher, sondern unempfindlicher werden.[4]) Dagegen ist aber durch eine stattfindende Kornvergrössernng die damit verbundene Steigerung der Lichtabsorption eine ungeheuere. Man kann demnach mit Sicherheit annehmen, dass Kornvergrösserungen innerhalb der Reifung einen wesentlichen Faktor letzterer bilden; dagegen sind Modifikationsänderungen des Bromsilbers unter allen Umständen schädlich. Jedoch fehlt eine Erklärung für zu starke Reduktionen (bei überreifen Emulsionen), bei welchen sichtbare Veränderungen, wie bereits erwähnt, hinsichtlich des Korncharakters nicht mehr zu bemerken sind. —

In neuester Zeit finden sich in den Arbeiten von Lüppo-Cramer Notizen über den Reifungsprozess.

---

[1]) Vergl. auch Luther, Chem. Vorgänge in der Photogr., Halle 1899.
[2]) Ostwald, Z. f. phys. Chem. 34, 495. 1900.
[3]) Vergl. K. Schaum, Arch. f. wiss. Phot. II, 1900, S. 9.
[4]) Vergl. Abegg, Arch. f. wiss. Phot. I, 1899, S. 17 u. 18.
Liesegang, Phot. Archiv, 1897, No. 805.
„ Eders Jahrb. 1897, S. 402.

Genannter Forscher gelangt einmal zu dem Schluss,[1]) dass das Ag Br, da alle die Reifung befördernden Substanzen Brom absorbieren, schon vor der Belichtung dissoziiert ist. Diese Dissoziation wird weiter durch die Belichtung gefördert, so dass der Entwickler alsdann eine „wirkliche" Reduktion bewirkt.

Was ist aber der Vorgang einer Bromabspaltung mit darauffolgender Absorption seitens bestimmter Körper weiter als eine Reduktion? Trotzdem erhebt Lüppo-Cramer in einer späteren Abhandlung[2]) Bedenken gegen die Annahme einer Reduktion während des Reifens und erklärt sich für das Vorhandensein verschiedener Ag Br-Modifikationen.

Man sieht, dass sich Reifungsvorgänge wohl in gewisser Beziehung experimentell verfolgen lassen, jedoch zwecks Ergründung ihres chemischen wie physikalischen Verlaufes noch einer Reihe weiterer Untersuchungen bedürfen.

---

[1]) Lüppo-Cramer, Phot. Corresp. 1901, S. 221.
[2]) Lüppo-Cramer, Phot. Corresp. 1901, S. 564 u. 565.

II. Kapitel.

Es erschien mir von Interesse, die Untersuchung auf die Struktur entwickelter, d. h. reduzierter Schichten auszudehnen.

1. Bedingung für die Reduktion. — Latentes Bild.
2. Absolute Dicke der Negativschicht.
3. Relative Dicke derselben; (Kornschicht).

1. Im vorhergehenden Kapitel habe ich erwähnt, dass der Reifungsprozess wahrscheinlich zum Teil ein Reduktionsvorgang ist.

Erteilt man nun Emulsionen einen Reifungsgrad, welchen dieselben z. B. für Landschafts- oder Portraitaufnahmen benötigen, so erhält man bei der Behandlung mit einem Reduktionsmittel (Entwickler) während normaler Entwicklungszeit im Dunkeln keinen photographischen Effekt, d. h. keine Schwärzung. Entwicklungsfähige Eindrücke werden erst durch Licht, Wärme, Elektromagnetismus, Druck oder Einwirkung gewisser chemischer Agenzien bedingt.

Innerhalb der normalen Entwicklungsdauer zeigen Schichten, welche keinen derartigen Einflüssen unterworfen waren, nur dann Schleier, wenn die Emulsion überreif ist.[1])

Wirkt Licht auf eine photographische Platte, so wird ein Teil reflektiert, ein zweiter hindurch gelassen und ein dritter absorbiert. Nur der letztere kann nach dem Draper'schen

---

[1]) Vergl. Abegg., Arch. f. wiss. Phot. I, 1899, S. 17, [5.]

Satz[1]) eine photographische Wirkung hervorbringen und zwar nur derjenige Teil, welcher photochemisch absorbiert wird, nicht aber das physikalisch absorbierte und in Wärme umgewandelte Quantum. Die Lichtwirkung auf die Emulsion ist, abgesehen bei äusserst starker Einwirkungsdauer, unsichtbar und bezeichnet man den unsichtbaren Lichteindruck als latentes Bild.[2])

Bekanntlich lassen sich äusserst kurze Lichteindrücke nicht entwickeln, wenigstens nicht bei normaler Entwicklungsdauer; bei sehr langer Behandlung mit reduzierenden Substanzen wird, wie Abney gezeigt hat, auch gänzlich unbelichtetes Bromsilber entwickelt. Eine Reduktion bei normalem Entwickeln findet erst dann statt, wenn das sogenannte Vorbelichtungsmaximum, „der Schwellenwert", überschritten ist.

Unter letzterem versteht Eder[3]) „diejenige Lichtmenge, welche notwendig ist, um einen eben bemerklichen photographischen Effekt (z. B. erste Spur der Schwärzung einer Bromsilbergelatineplatte) im Entwickler hervorzurufen."

Ebert[4]) bezeichnet diese Lichtmenge als „Strahlungsempfindlichkeit". Den Energiebetrag, welcher zwecks Überschreitung des Schwellenwertes hinzugeführt werden muss, nennt man

---

1) Eders Handb. I_2, 1891, S. 153.
H. W. Vogel, Handb. I. 1890, n. 58 S. 195.
Phil. Mag. 19. S. 195; 51, S. 161; [4] 44, S. 422.
Chem. Centralbl. 1851, S. 705.
Chem. Centralbl. 1873, S. 241.
Dinglers Journ., Bd. 146, S. 29.
Kreutzers Jahresber. f. Phot. 1857, S. 445.
Schultz-Sellack, Sogg. Ann. 143, S. 166.

2) Vergl. Kap. I, B_2.

3) Eder, Sensitometrie d. phot. Pl. Sitzgsber. d. Kais. Akad. Wien, 1899—1901.

4) Ebert, Eders Jahrb. 1894, S. 14.
Vergl. auch E. Englisch, „Das Schwärzungsgesetz für Bromsilbergelatine", Halle, 1901, S. 9.

photochemische Induktion. (Bunsen und Roscoe.)[1] — Weniger vorteilhaft für die Definition desselben ist der Ausdruck „Widerstand“.[2])

Aus dem Vorhergehenden lässt sich a priori schliessen, dass je empfindlicher eine Schicht ist, um so geringer die Lichtmenge sein wird, welche zur Erreichung des Schwellenwertes notwendig ist, und umgekehrt.

Bekanntlich addieren sich Lichteindrücke auf photographischen Emulsionsschichten;[3] dabei sind die Wirkungsweisen einer konstanten Belichtung von denen einer intermittierenden verschieden.

Englisch,[4] und vor ihm Abney,[5] haben nämlich gezeigt, dass der Strahlungseffekt einer andauernden Belichtung grösser ist, als derjenige einer in bestimmten Zeitabschnitten erfolgenden.

Bei beiden Belichtungsarten hat das Licht also in dem Induktionsstadium eine Arbeit zu leisten, deren Mechanismus von demjenigen der weiteren Lichtwirkung verschieden ist.

Eine Erklärung der Induktionswirkung ist von Abegg[6] versucht worden.

Welcher Natur nun die Wirkungen des Lichtes auf die Platte nach der Induktion sind, ist Gegenstand zahlreicher Untersuchungen geworden, deren Resultate zu mehr oder weniger

---

1) Vergl. Abegg, Eders Jahrb. 1901, S. 9.
Pringsheim, Wiedem. Annal. 32. 384, 1887.
Schellen, Dissertation, Münster, 1898.
Miethe, Dissertation, Göttingen, 1889.
H. W. Vogel, Handb. II, 1894, 65 ff.

2) J. Gaedicke, Eders Jahrb. 1898, S. 122.

3) Vergl. Schellen, Dissertation, Münster, 1898.

4) Englisch, „Das Schwärzungsges. für Bromsilbergelatine“, Halle, 1901.
Arch. f. wiss. Phot. I, 1899, S. 117.
Vergl. auch Abegg, Eders Jahrb. 1901, S. 9.

5) Abney, Eders Jahrb. 1894, S. 374.

6) R. Abegg, Arch. f. wiss. Phot. II, 1900/01, S. 271.

von einander abweichenden Auffassungen der Lichtwirkungen geführt haben.

Man kann vornehmlich drei Theorien unterscheiden, welche kurz als Struktur-, Subhaloid- und Silberkeimtheorie bezeichnet werden sollen.[1])

Die Strukturtheorie umfasst eine Reihe von Annahmen welche besagen, dass Veränderungen des Halogensilbers im Licht nicht auf chemische Vorgänge zurückzuführen sind sondern dass lediglich Änderungen in der Struktur[2]) eintreten, d. h. dass z. B. Modifikationsänderungen,[3]) ferner Zerstäubungen[4]) etc. von Halogensilber im Licht die Ursache für die Entstehung des latenten Bildes sind.

Die beiden folgenden Theorien können unter dem Begriff einer „Reduktionstheorie" zusammengefasst werden, indem man einmal voraussetzt, dass das Licht Halogensilber zu Subhaloiden[5])

---

[1]) K. Schaum, Zur Theorie des photogr. Prozesses, Arch. f. wiss. Phot. II, 1900, S. 9.

[2]) Der Ausdruck „Struktur" ist in diesem Falle wenig glücklich gewählt, da er leicht mit „der Struktur der Platte" Verwechslungen erfahren kann. Unter Struktur ist hier das Gefüge in jedem einzelnen Korn zu verstehen.

[3]) Lagermac, Brit. Journal of Phot. 9. 4. 1897.
Hurter u. Driffield, Eders Jahrb. 1899, S. 193.
Hardwich, Phot. Chem. 6. Aufl., S. 36
J. Sterry, Eders Jahrb. 1899, S. 289.

[4]) Vergl. Eder, Handb. I.₂, 1891, S. 157.
Bredig, Arch. f. wiss. Phot. I, 1899, S. 40.
Eders Jahrb. 1899, S. 363. f.

[5]) Vergl. Eder, Handb. II, 1897, S. 28 f.
Phot. Corresp. 1899, S. 276, 332, 463, 650.
H. W. Vogel, Handb. I, 1890, S. 168.
H. Luggin, Eders Jahrb. 1898, S. 156. [5].
V. Schumann, Arch. f. wiss. Phot. I, 1899, S. 153.
G. Merkator, Arch. f. wiss. Phot. I, 1899, S. 199.
R. Ed. Liesegang, Chem. Ztg. 1899, No. 1, S. 5.
Arch. f. wiss. Phot. I, 1899, S. 55.

reduziert, z. B. beim AgBr etwa nach folgender Formel:[1])

$$\begin{array}{cccc} \mathrm{Ag\,Br} & \mathrm{Br\,Ag} & & \mathrm{Ag} & — & \mathrm{Ag} & \\ | & | & = & | & & | & + \mathrm{Br_2}, \\ \mathrm{Ag\,Br} & \mathrm{Br\,Ag} & & \mathrm{Ag\,Br} & & \mathrm{Br\,Ag} & \end{array}$$

oder im zweiten Falle eine Reduktion bis zu metallischem Silber, sogenannten „Silberkeimen“ erfolgt.[2])

Von den genannten Theorien haben insbesondere die beiden letzteren viel Anhänger gefunden, während die Strukturhypothesen vereinzelt zur Erklärung des latenten Bildes herangezogen worden sind.[3])

Es sei hervorgehoben, dass bezgl. der Existenzberechtigung der Subhaloid-, sowie der Silberkeimtheorie letztere anfänglich mehr Wahrscheinlichkeit besass, als die mit dem früher hypothetischen Subhaloid arbeitende Annahme.

---

[1]) Diese Schreibweise für das Subbromid ist nach der Auffassung von K. Schaum, (Sitzgsber. d. Naturbef. Gesellsch., Marb. 7. Nov. 1900) wahrscheinlicher, als Formeln, wie Ag_2Br etc. (Vergl. Eder, Handb.). In obiger Formel ist Bromsilber entsprechend dem Kupferchlorür

$$\begin{array}{l} \mathrm{Cu\ Cl} \\ | \\ \mathrm{Cu\ Cl} \end{array}$$

(Bose, Bodländer) geschrieben.

Durch Halogenabspaltung aus zwei Molekülen entsteht daraus das Subbromid. —

Über chemische Gleichgewichtszustände, welche durch längeres Belichten von Halogensilber herbeigeführt werden, sowie über Halogendiffusion, Gasdruck etc. vergl:

Luggin, Zeitschr. f. phys. Chemie, 23, 577. 1897.
Eders Jahrb. 1898, S. 156, [5].
Luther, Arch. f. wiss. Phot. II, 1900/1901, S. 35, 59.
Abegg, Arch. f. wiss. Phot. II, S. 271, f. 1900/1901.
Liesegang, Eders Jahrb. 1897, S. 59.

[2]) Abegg, Arch. f. wiss. Phot. I, S. 15, 1899.

[3]) Englisch, Arch. f. wiss. Phot. I, S. 282, 1899.
Precht, Arch. f. wiss. Phot. II, S. 1, 1900/1901.
Bredig, Eders Jahrb. 1899, S. 357.
Lüppo-Cramer, Phot. Corresp. April 1901, S. 221 u. 230.

Da nun aber Luther durch elektrochemische Messungen die Existenz dieses Körpers sehr wahrscheinlich gemacht hat,[1]) ferner die von Abegg angeführten Gründe für seine Silberkeimtheorie gleichfalls acceptabel sind, so ist eine Erklärung für das Zustandekommen des latenten Bildes mit grosser Wahrscheinlichkeit dahin zu geben, dass sich die Reduktion im Licht zu **Subhaloid + Silberkeimen**[2]) vollzieht. —

Die Annahme einer Reduktionstheorie im zuletzt ausgesprochenen Sinne ist auch schon aus Zweckmässigkeitsgründen geboten, da sie eine Verbindung zwischen „Reifungs- und Belichtungsvorgängen" gestattet.

Es ist bei der Besprechung der Theorien über das Zustandekommen des latenten Bildes die stillschweigende Voraussetzung gemacht worden, dass die Bestandteile desselben ausschliesslich anorganischer Natur sind.

Nach den Untersuchungen von J. Sterry[3]) existiert neben diesem anorganischen latenten Bild noch ein zweites „organisches". Sterry bezeichnet als das „anorganische" latente Bild dasjenige, welches durch direkte Entwicklung zur Wahrnehmung gebracht wird, während das „organische" das unzerstörbare vorstellt, welches nach dem primären Fixieren in der Schicht zurückbleibt und durch physikalisches Entwickeln sichtbar wird.

Wenn man auch in den Einzelheiten von Sterrys Annahme sehr abweichen muss, so hat man in der That die Bildung eines „organischen" Bildes im Auge zu behalten, sei es durch Einwirkung von Halogen auf das Bindemittel, sei es

---

[1]) Luther, Arch. f. wiss. Phot. I, 1899, S. 272.
Chem. Vorgänge in d. Phot., Halle, 1899.

[2]) Die Priorität dieser Auffassung kommt K. Schaum zu; (vergl. Arch. f. wiss. Phot. II, 1900/01, S. 9).

[3]) J. Sterry, Eders Jahrb. 1899, S. 289.
Phot. Journal, 1898.
Arch. f. wiss. Phot. II, 1900/01, S. 53.
K. Schaum, Arch. f. wiss. Phot. II, 1900/01, S. 9.

durch blosse mechanische Veränderung des letzteren. Zahlreiche Versuche über sekundäre Entwicklung[1]) sprechen durchaus für die Existenz eines solchen Bildes.[2])

Im folgenden sei noch kurz auf das Verhalten des latenten Bildes gegenüber verschiedenen chemischen wie physikalischen Einflüssen hingewiesen.

Bekannt ist eine Zerstörung desselben durch die Halogene, etwa durch freies Brom.[3]) Ferner verschwindet der Lichteindruck beim Behandeln der Schicht mit Bromkaliumlösung; in belichteten Jodsilberschichten werden Lichtwirkungen durch Jodkaliumlösung[4]) verringert. Auch können andere Substanzen, welche wie Brom oder Jod oxydierend wirken, das latente Bild zerstören, z. B. Chromsäure,[5]) verdünnte Salpetersäure,[6])

---

[1]) Über physikalisches Entw. vergl. die Arbeiten von:
Kogelmann, Isol. d. Subst. d. lat. B. Graz, 1894.
Neuhauss, Phot. Rundschau, Heft. IX. 1898.
Precht, Arch. f. wiss. Phot. II, 1900/1901, Heft 1.
Carey Lea, Eder, Handb. II, 43. 1897.

[2]) Weitere Arbeiten über die Wirkungen d. Lichtes auf photogr. Platten und die Bezieh. zur Entwickl. siehe:
H. M. Elder, Eders Jahrb. 1894, S. 23.
Hurter und Driffield, Journal of Phot. Soc. 1898.
Eders Jahrb. 1899, S. 193. 1894, S. 157.
Abney, Eders Jahrb. 1895, S. 149.
Jos. Schwarz, Eders Jahrb. 1898, S. 145; 1899, S. 259.
E. Albert, Arch. f. wiss. Phot. I, S. 285 (Referat.)

[3]) Eder, Phot. Corresp. 1899, No. 465, S. 332.
Englisch, Arch. f. wiss. Phot. I, 1899, S. 282.
Meldola, The Chemistry of Phot. London, Macmillan & Co. 1891, S. 198 f., 232.
Lüppo-Cramer, Phot. Corresp. März 1901, S. 151.

[4]) Merkator, Arch. f. wissen. Phot. I, S. 199, 1899.

[5]) Obernetter, Phot. Mitteil. 1882, 19, S. 177.
Eder, Handb. II_1, S. 31.
Luther, Arch. f. wiss. Phot. I, 1899, S. 272.

[6]) Abegg, Arch. f. wiss. Phot. I, 1899, S. 15.
H. W. Vogel, Handb. I, 1890, S. 171:
„Säuren verlangsamen die chemische Veränderung welche Ag Cl, Ag Br u. Ag J im Lichte erleiden“.

(bei letzterer verschwindet der Lichteindruck nicht ganz), desgl. bei konz. HNO_3 [1]) und Ammoniumpersulfat [2])

In neuester Zeit hat Lüppo-Cramer das Verhalten von Salpetersäure verschiedener Konzentrationen zu dem latenten Bild eingehender nachgeprüft. [3]) Genannter Forscher verwendete für seine Versuche Kollodiumemulsionsplatten, da Gelatine schichten durch geringe Widerstandsfähigkeit die Beobachtungen beeinträchtigten. [4])

Die Versuchsreihe bestätigt im allgemeinen die bereits gefundene Thatsache der Bildzerstörung nach der Exposition (vergl. oben), enthält jedoch verschiedene neue, interessante Punkte, welche deshalb Erwähnung finden sollen.

Aus der Zerstörbarkeit des latenten Bildes durch Salpetersäure lag bisher der Schluss nahe, dass vor der Exposition in HNO_3 gebadete Platten ein stark geschwächtes Bild liefern würden. Lüppo-Cramer zeigte nun, dass Salpetersäure in beliebigen Konzentrationen überhaupt keinen Einfluss vor einer Belichtung auf die von ihm hergestellten Schichten hat. Auf allen Versuchsplatten erhielt er nach der Behandlung mit HNO_3 mit darauffolgendem Waschen, ein Bild, welches nur bei den in konz. HNO_3 gebadeten Schichten in den höchsten Lichtern beeinträchtigt erschien.

Die Kenntnis der Reihe solcher Reagentien, welche teils vor, teils nach dem Belichten auf die Schicht einer Platte einwirken, ist durch Lüppo-Cramer erweitert worden. Er studierte u. a. die Einflüsse von Eisenchlorid, Kaliumpermanganat, Kaliumbichromat, Kupferchlorid, (als Halogen-, resp. Sauerstoffzuführende Körper), ferner die Einwirkungen von Halogen absor-

---

[1]) V. Schumann, Arch. f. wiss. Phot. I, S. 153. 1899.
Vergl. Precht, Arch. f. wiss. Phot. II, S. 4 [4].

[2]) Namias, Phot. Corresp. 1899, S. 216.
Eders Jahrb. 1900, S. 549.
Vergl. auch Lüppo-Cramer, Phot. Corresp., April 1901, S. 218 A II.

[3]) Lüppo-Cramer, Phot. Corresp. März 1901, S. 154. f.

[4]) Lüppo-Cramer, Phot. Corresp. April 1901, S. 218. [2].

bierenden Verbindungen z. B. Hydrochinon, Pyrogallol etc., Narcotin und Tannin.[1]).

Die von genanntem Autor weiter angestellten Versuche über die Einwirkung des Thiosulfats auf das latente Bild führten zu dem Ergebnis, dass ein Vorbad von Natriumthiosulfat vor wie nach der Exposition sensibilisierend wirkt.[2])

Die Einflüsse, insbesondere diejenigen der verschiedensten Oxydationsmittel auf das latente Bild, sind vielfach in der Polemik über Subhaloid-, resp. Silberkeimtheorie citiert worden. —

Von physikalischen Einwirkungen auf das latente Bild kommen u. a. Temperaturwirkungen in Betracht.

Grössere experimentelle Untersuchungen darüber sind wenig vorhanden und bedürfen die wenigen einer dringenden Nachprüfung auf ihre Richtigkeit.

Als Beweis dafür diene eine Reihe von Beobachtungen, welche J. Gaedicke im Abstand von einem Decennium anstellte. Genannter Autor fand 1887,[3]) dass das latente Bild in Bromsilbergelatine beim Erhitzen folgende Erscheinungen zeigt:

„Erwärmen von 60—70° C. schadet dem Bilde nichts.
„ „ 85—90° C. zerstört das Bild nicht, bewirkt jedoch Schleier.
„ auf 100° C. längere Zeit, bewirkt allgemeine Reduktion im Entwickler."

Letztere Thatsachen stimmen gut mit der Steigerung der Empfindlichkeit im allgemeinen durch höhere Temperaturen überein.

Dagegen findet Gaedicke 1898,[4]) dass durch höhere Temperatur „eine Abschwächung des latenten Bildes stattfindet"

---

[1]) Lüppo-Cramer, Phot. Corresp. 1901, S. 218. f.
[2]) Lüppo-Cramer, Phot. Corresp. 1901, S. 227.
[3]) J. Gaedicke, Eders Jahrb. 1887, S. 298.
Phot. Mitteil. 23. S. 191.
[4]) J. Gaedicke, Eders Jahrbuch, 1898, S. 122.
Arch. f. wiss. Phot. I, 1899, S. 25.

und „dass die Wirkung einer bei 90 Grad gesteigerten Temperatur auf das latente Bild gerade entgegengesetzt ist, der Wirkung eines schwachen Lichtes, das noch unterhalb der Schwelle bleibt.“ Stellt man beide Ergebnisse der Untersuchungen Gaedickes sich gegenüber, so findet:

1. bei 90 Grad eine Schleierbildung, aber keine Zerstörung des des latenten Bildes statt,
2. wird das latente Bild durch höhere Temperatur abgeschwächt; die Temperaturwirkung ist entgegengesetzt der Wirkung eines schwachen Lichtes unterhalb der Schwelle.

Abgesehen von dem Widerspruch vorstehender Beziehungen, scheint es unwahrscheinlich, dass die doch wohl als Reduktion aufzufassende Wirkung höherer Temperatur der durch das Licht verursachten Reduktion entgegen wirken soll.[1])

Schliesslich sollen einige Bemerkungen über die Haltbarkeit des latenten Bildes folgen.

Nach C. H. Bothamley[2]) z. B. liessen sich Schichten entwickeln, welche $2^1/_2$ und 4 Jahre vorher exponiert worden waren. Er selbst fand, dass Negative von 3 Jahren vorher belichteten Platten praktisch keinen Unterschied zeigten, gegenüber kurz zuvor exponierten. Ein etwaiges Verblassen des latenten Bildes führt Bothamley auf „salzige Verunreinigungen“ der Emulsionsschicht zurück; bei gut gewaschenen Emulsionen sei dasselbe ebenso haltbar, wie die Schicht selbst.[3]) Im teilweisen Widerspruch zu diesen Angaben stehen die Untersuchungen von Gaedicke,[4]) welcher fand, dass das latente Bild beim längeren Aufbewahren an „Ton und Kraft“ verliert. Er bezeichnet dieses Zurückgehen des Lichteindruckes mit

---

[1]) Auch Englisch (Arch. f. wiss. Phot. I, 1899, S. 25) hegt in Bezug auf die letzte Untersuchung Gaedickes berechtigte Zweifel und empfiehlt Nachprüfung derselben, da die von G. benutzten Platten sehr alt gewesen seien.

[2]) C. H. Bothamley, Eders Jahrb. 1894, S. 279.

[3]) Vergl. auch H. W. Vogel, Handb. I, 1890, S. 226.

[4]) J. Gaedicke, Eders Jahrb. 1901, S. 392.

„Abklingen des latenten Bildes“ und vergleicht den Vorgang mit dem Abklingen von Leuchtfarben etc.

2. Es würde nun im Anschluss an die Besprechung der Belichtungsvorgänge sowie des latenten Bildes auf die Entwicklungsmechanik einzugehen sein. Jedoch soll dieselbe aus bestimmten Gründen erst nach der Klarlegung der Struktur fertiger Negativschichten abgehandelt werden.

Ich will deshalb vorerst Resultate über Untersuchungen mitteilen, die mir für weitere Ziele dieser Arbeit wichtig erscheinen.

In Kapitel I A, habe ich gezeigt, zwischen welchen Grenzen sich die Dicke nicht reduzierter Emulsionsschichten bewegt. Da Vorversuche an belichteten und entwickelten Platten von den Resultaten erstgenannter Messungen verschiedentlich Abweichungen zeigten, war es geboten, den Zusammenhang zwischen Belichtung, Entwicklung und absoluter Negativschicht durch exakte Messungen zu verfolgen.

Der Verlauf der Untersuchungen gestaltete sich folgendermassen:

Mehrere Trockenplatten wurden teils frei (d. h. in einem Kopierrahmen), teils in der Kamera bei zerstreutem Tages-(Atelier-) Licht in verschiedenen Zeit-Intervallen belichtet und hierauf verschiedenen Behandlungen unterworfen.[1]) (Vergl.

[1]) Es sei erwähnt, dass sämtlichen makroskopischen, sowie mikroskopischen Untersuchungen reduzierter Plattenschichten Schleussner'sche Normalplatten (Platten mit mittlerer Empfindlichkeit) zu Grunde gelegt sind, sofern zu Vergleichszwecken nicht andere Fabrikate benutzt wurden, die an den betreffenden Stellen für sich bezeichnet sind. —

Als Normalentwickler fand der Precht-Schellen'sche Eisenoxalatentw. bei 18 Grad C. Verwendung. (A. Schellen, Dissertation; Münster, 1898).

Zusammensetzung:

100 gr neutr. Kaliumoxalat 300 cm³ dest. Wasser.	I.	100 gr. chem. reines Ferrosulfat 300 cm³ dest. Wasser.	II.

Zum Gebrauch werden 3 Teile Lös. I mit 1 Teil Lös. II ohne K Br-Zusatz gemischt.

Tab. II). Die getrockneten Schichten wurden alsdann nach der gleichen Methode, wie im Kap. I angegeben, gemessen. Um einen Einblick in die sich dabei ergebenden Schwankungen der Werte zu gestatten, sind in umstehender Tabelle sämtliche Einzelmessungen aufgeführt.

Bei der Betrachtung der Mittelwerte A bis E, ergeben sich eine Reihe interessanter Beziehungen:

1. Die Dicke der primär fixierten Schicht (B) gegenüber der unbelichteten, nicht reduzierten (A), ist bedeutend kleiner. Eine Zufälligkeit ist bei der Genauigkeit der Methode schwer anzunehmen; desgleichen sind Erklärungen ausschliesslich in Trocknungsunterschieden nicht gut denkbar. Die Verhältnisse liegen vielmehr so, dass in erster Linie ein sehr starker Ag Br - Verlust beim Fixieren die Bedingung für eine beträchtliche Kontraktion der Gelatine beim Trocknen bildet.

2. Ähnliche Beziehungen treten uns auch bei dem Wert C entgegen.

Die Plattenschicht ist hier infolge starker Solarisation sehr arm an Silber.

3. Ferner enthält das schwache belichtete Negativ D gegenüber dem normalbelichteten E weniger Silber und besitzt gleichfalls eine geringere Schichtdicke, während der Wert E im Vergleich zu dem von A höher liegt.

Um zu sehen, ob dickere, z. B. orthochromatische Emulsionsschichten, die gleichen Gesetzmässigkeiten zeigen, ob ferner verschiedene Entwickler diese Erscheinungen beeinflussen, wurden orthochromatische Perutzplatten in der Kamera 5—6 Sekunden (diese Expositionszeit lag bei der vorhandenen Lichtintensität unterhalb der normalen) bei zerstreutem Tageslicht

---

Als Entwicklungsdauer wurde im Durchschnitt gleichfalls die von Schellen angegebene Zeit mit 110 Sek. gewählt.

Vergl. A. Schellen, Dissertation; Münster, 1898. „Beziehungen von Entwicklungszeiten zur Dichtigkeit von Negativen.“

belichtet, teils mit dem Eisen-, teils mit einem Hydrochinonentwickler hervorgerufen und verschieden, d. h. neutral und sauer fixiert.

Tabelle II.

Dickenmessungen an Emulsionsschichten mit verschiedener Behandlung.

Precht-Schellen'scher Entwickler. Fixierbad 1 : 10 (neutral).

A. Unbelichtete, nicht reduzierte Platten:	B. Platten 1 Std. frei belichtet, primär fixiert:	C. Platten 1 Std. frei belichtet, 110 Sek. entwickelt, fixiert:	D. Platten 1 Sek. in d. Kamera belicht., 110 Sek. entw., fixiert:	E. Platten 3—4 Sek. (normal) belicht. (Kamera); entw. wie in der Praxis üblich, fixiert:
Absol. Schichtdicke:	Absol. Schichtdicke:	Absol. Schichtdicke:	Absol. Schichtdicke:	Absol. Schichtdicke:
0,0259 mm	0,0208 mm	0,0238 mm	0,0211 mm	0,0297 mm
0,0244 „	0,0263 „	0,0190 „	0,0210 „	0,0242 „
0,0256 „	0,0147 „	0,0261 „	0,0241 „	0,0279 „
0,0236 „	0,0172 „	0,0177 „	0,0226 „	0,0280 „
0,0254 „	0,0216 „	0,0230 „	0,0245 „	0,0238 „
0,0208 „	0,0147 „	0,0210 „	0,0227 „	0,0244 „
0,0236 „	0,0155 „	0,0210 „	0,0252 „	0,0272 „
0,0231 „	0,0156 „	0,0193 „	0,0227 „	0,0262 „
0,0235 „	0,0154 „	0,0187 „	0,0187 „	0,0247 „
0,0216 „	0,0147 „	0,0191 „	0,0212 „	0,0270 „
0,0226 „	0,0154 „	0,0112 „	0,0223 „	0,0244 „
0,0197 „	0,0170 „	0,0186 „	0,0191 „	0,0261 „
0,0229 „	0,0143 „	0,0197 „	0,0180 „	0,0261 „
0,0237 „	0,0190 „	0,0197 „	0,0180 „	0,0272 „
0,0289 „	0,0151 „	0,0179 „	0,0220 „	0,0269 „
0,0288 „	0,0139 „		0,0197 „	0,0274 „
0,0265 „				
0,0283 „				
0,0271 „				
Mittel aus 19 Mess:	Mittel aus 16 Mess:	Mittel aus 15 Mess:	Mittel aus 16 Mess:	Mittel aus 16 Mess:
0,0245 mm	**0,0170 mm**	**0,0197 mm**	**0,0214 mm**	**0,0263 mm**

Die Resultate der Messungen waren folgende:

Tabelle III.

Schichtdicken orthochromatischer Perutzplatten mit verschiedener Behandlung.

Platten, nicht reduziert:	Pl. 5—6 Sek. belicht. (Kamera) entwickelt neutral fixiert:	Pl. 5—6 Sek. bel. (Kam.) Entw. mit Hydrochinon, sauer fixiert:
Mittel aus 16 Mess:	**Mittel aus 16 Mess:**	**Mittel aus 16 Mess:**
0,0518 mm	**0,0445 mm**	**0,0438 mm**

Auch hier finden sich fast die gleichen Gesetzmässigkeiten:

Die Werte der in Tab. III untersuchten reduzierten Schichten sind kleiner, als derjenige der nichtreduzierten infolge von Ag Br-Verlust beim Fixieren. Hätte die reduzierte Ag-Menge infolge starker Belichtung und sehr langer Entwicklung der ursprünglich vorhandenen Ag Br-Menge entsprochen, so würden die reduzierten Schichten annähernd die gleiche Dicke gehabt haben, wie die nicht reduzierte Schicht.

Ein Einfluss der angewandten, von einander verschiedenen Entwickler, ist nicht zu konstatieren, auch zeigen sich keine Veränderungen nach dem Gebrauch verschieden reagierender Thiosulfatbäder.

Hinsichtlich der Zusammensetzung eines Negativs in Gelatine, steht ausser Zweifel, dass die Substanz des Bildes als metallisches Silber anzusprechen ist, denn bekanntlich tritt beim Behandeln der Schicht mit konz. HNO_3, abgesehen von der Zerstörung der Gelatine, vollkommene Lösung des Ag-Niederschlages ein.

Verschiedentlich sind dagegen Bedenken erhoben worden, namentlich wenn belichtete Platten mit Pyrogallolentwickler hervorgerufen werden. Insbesondere macht Liesegang[1]) darauf

---

[1]) R. Ed. Liesegang, Eders Jahrb. 1896, S. 11.
Vergl. auch Chapman Jones, Eders Jahrb. 1898, S. 7.

aufmerksam, dass sehr häufig Oxydationsprodukte des genannten Reduktionsmittels am Aufbau des negativen Bildes teilnehmen können. (Diese Anlagerung soll nicht nur beim Entwickeln, sondern auch beim Fällen von Ag aus einer $AgNO_3$—Lösung stattfinden.[1]) Auch Precht[2]) wirft die Frage eines Farbstoffbildes der Negative auf, kommt aber auf Grund seiner Versuche, die er wegen des Schrumpfens der Gelatine in HNO_3 an Kollodplatten ausgeführt hat, zu dem entgegengesetzten Schlusse.

Für die nachfolgenden Untersuchungen genügt es, das negative Bild als ein aus metallischem Silber zusammengesetztes zu betrachten.

3. Bei dem Studium der absoluten Negativschicht war es weiter von Wichtigkeit, Beziehungen zwischen dieser und der relativen Schicht zu finden.

Erstere ist im Abschnitt 2 ds. Kap. genügend charakterisiert: Ihre Dicke ist im allgemeinen abhängig von der vorhandenen Ag-Menge nach dem Fixieren. — Zur Definition der relativen Negativschicht müssen weitere Untersuchungen herangezogen werden.

Bringt man eine dünne Emulsionsschicht, (wie in Kap. IB angegeben ist), bei starker Vergrösserung unter das Mikroskop und lässt von oben her unter das Deckglas Entwicklerlösung fliessen, so nimmt man plötzlich den Vorgang der Reduktion der belichteten Ag Br-Körner wahr.

Sie erfolgt in dieser Weise, dass z. B. zwei benachbart liegende Bromsilberpartikel sich protuberanzenförmig vergrössern, schliesslich mit einander verwachsen und die für das reduzierte Plattenkorn charakteristische Form liefern. Ich möchte hierbei gleich darauf aufmerksam machen, dass die reduzierten Kornformen in keiner Weise den ursprünglichen, teilweise krystallinischen Ag Br-Körnern entsprechen.[3]) Sie stellen Gebilde für

---

[1]) R. Ed. Liesegang, Photochem. Studien II, S. 28.

[2]) Precht, Arch. f. wiss. Phot. II, 1900/01, S. 1. (II).

[3]) Vergl. Kaiserling, Phot. Mitteil. 1898, Heft 1, S. 10.
Vergl. dagegen Eder, Handb. II_1, 1895, S. 53.

sich dar, die wohl aus den letzteren hervorgegangen sind, aber hinsichtlich der Definition ihrer äusseren Gestalt um so grössere Schwierigkeiten bereiten, als ihre Bildung ohne sichtbare Gesetzmässigkeit erfolgt.

Betrachtet man nun weiter reduzierte Schichten von normaler Dicke (absolute Schichten), so sieht man die Silberkörner völlig irregulär in dem Bindemittel verteilt. Beim Heben oder Senken des Tubus nimmt man speziell Unterschiede in der Korngrösse wahr und zeigt sich auch hier, wie bei nicht reduzierten Schichten, eine deutliche Sedimentation,[1]) d. h. die grösseren Partikel sind infolge ihrer Schwere während die Emulsion flüssig war, nach unten gesunken, während die kleinen, leichten Körner darüber schwebend erhalten worden sind.

Allgemein kann man innerhalb einer gesamten reduzierten Schicht, von oben betrachtet, drei bestimmte Korngebiete wahrnehmen:

1. Die zuletzt erwähnte Schicht, bestehend aus sehr feinen Partikeln;

2. die Hauptschicht mit den charakteristischen mittleren sowie grossen Formen;

3. Unter dieser liegt eine Zone mit wiederum sehr kleinen Körnern, deren Gestalt, je tiefer man eindringt, mehr und mehr punktförmig wird. Bei dieser letzteren Erscheinung liegt der Schluss nahe, dass die Eindringungsgeschwindigkeit des Entwicklers eine grosse Rolle spielt.

Die reduzierte Kornschicht (relative Negativschicht) besitzt eine gewisse Dicke, welche in bestimmtem Verhältnisse steht zur Belichtungsintensität und Entwicklungsdauer. Im Gegensatz zur absoluten negativen Schicht lässt sie sich nur mikroskopisch messen; sie hängt ferner von verschiedenen Bedingungen ab.

---

[1]) Über Sedimentation bei Ag Br-Gelatine, vergl. Hertzka, Eders Jahrb. 1896, S. 38.

a. Abhängigkeit der relativen Negativschicht von der Belichtung.

Zur Ermittlung derselben wurden mehrere Platten vor einem Spalt in bestimmten Entfernungen von einer deutschen Normalkerze bei 50 mm Flammenhöhe unter Zuhilfenahme eines Metronoms mit genau halben Sekundenschlag belichtet. Aus praktischen Gründen erfolgte die Belichtung unter einer Glasscheibe, die für sämtliche späteren Untersuchungen beibehalten wurde, so dass der Fehler infolge Absorption konstant blieb. Die gefundenen Werte sind somit nur relative.[1]) Die Entwicklung war für sämtliche Belichtungen konstant. Sie erfolgte mit dem bereits angegebenen Entwickler 110 Sek. ($t = 18^0$). Nach dem Entwickeln wurden die Platten im neutralen Fixierbad 1 : 10 gründlich ausfixiert und dann gewaschen. Das Trocknen geschah in einem gleichmässig temperierten Raum.

Von den so erhaltenen Schwärzungsstreifen stellte ich durch Aufkitten von Deckgläsern vermittelst Canadabalsams mikroskopische Präparate her, an welchen alsdann bei bekannter Vergrösserung mikrometrisch die Dicke der Kornschicht gemessen wurde.

Bei letztgenannter Operation waren den Versuchsfehlern sehr weite Grenzen gesteckt, da sich das Auge erst nach längerer Zeit der Beobachtung auf die kleinsten, sehr tiefliegenden Körner accommodieren musste. Von mehreren einzelnen Messungen, welche sich aus der Differenz der Mikrometerteilstriche zwischen einem zu oberst scharf eingestellten und einem zu unterst liegenden Korne ergaben, wurden Mittelwerte genommen, so dass sich Zufallsfehler nach Möglichkeit eliminierten. Ausserdem wurden Verschiedenheiten in der

---

[1]) Eder, Sensitom. d. ph. Platt. Sitzgsber. d. kais. Akad. Wien, Nov. 1899. Phot. Corresp. 1898, S. 470; Jahrb. 1899, S. 37. macht darauf aufmerksam, dass für phot. Messungen das Licht einer Normallichtquelle ohne Zwischenschaltung eines absorbierenden Mediums auf die empfindliche Schicht fallen müsse.

Schicht selbst durch häufiges Verschieben der Präparate unter dem Mikroskop ausgeglichen. Als Ort der Messungen im Präparat wurde im allgemeinen die Mitte des Gesichtsfeldes bei mittlerer, centraler Abblendung gewählt.

Folgende Tabelle giebt den Verlauf der Untersuchung wieder. Aus den einzelnen Werten der Tabelle ersieht man, dass verschiedene Belichtungszeiten aus verschiedenen Entfernungen nur wenig Einfluss auf die Dicke der Silberkornschicht haben. Letztere bleibt mit wenig Ausnahmen, die wohl vornehmlich in das Bereich der Versuchsfehler fallen, konstant.

Tabelle IV.[1]

Dicke der Silberkornschicht.

Verschiedene Belichtungszeit; verschiedene Entfernungen der Lichtquelle. Konstante Entwicklung.

Belichtungs-zeit:	2 m	4 m	6 m
0,5 Sek.	0,0194 mm	0,0129 mm	0,0140 mm
1,0 „	0,0174 „	0,0133 „	0,0146 „
2,0 „	0,0161 „	0,0106 „	0,0135 „
3,0 „	0,0160 „	0,0143 „	0,0101 „
4,0 „	0,0157 „	0,0106 „	0,0131 „
5,0 „	0,0138 „	0,0128 „	0,0131 „
6,0 „	0,0131 „	0,0118 „	0,0132 „
7,0 „	0,0148 „	0,0109 „	0,0132 „
8,0 „	0,0111 „	0,0121 „	0,0118 „
10,0 „	0,0124 „	0,0134 „	0,0123 „

Vergröss. 870 lin. (Trockensystem). Jeder Wert Mittel aus 10 Mess.

[1]) Die Werte der Tabellen IV—VIIb sind aus den Originalwerten mit den Quotienten $\frac{n}{n_1}$ umgerechnet, wobei n = Brechungsindex für Gelatine 1,536 und n_1 derjenige für das Medium am jeweilig benutzten Objektiv ist, also für Luft = 1 beim Trockensystem, für Cedernholzöl = 1,510 bei Immersion.

b. Abhängigkeit der relativen Negativschicht von der Entwicklung.

Wir wollen nun sehen, wie sich die Veränderung der Kornschichtdicken bei verschiedener Entwicklungszeit und konstanter Belichtung aus verschiedener Entfernung gestalten.

Die Belichtungen erfolgten zu diesem Zweck in derselben Weise, wie unter 3a, ds. Kap. angegeben worden ist. — Zur stufenweisen Entwicklung wurden die einzelnen Belichtungsstreifen in kleinere zerschnitten, jede Serie für sich in eine Schale gebracht und mit dem ersten Sekundenschlage mit einer grösseren Menge Entwickler übergossen. In bestimmten Zeitintervallen der Entwicklung wurden die einzelnen Streifen schnell herausgenommen und in Wasser gebracht. Sämtliche Plattenstücke jeder Belichtungsserie wurden dann zusammen fixiert, gewaschen und gleichzeitig zum Trocknen aufgestellt. Die Operation der Entwicklung erforderte erst einige Übung und wurde nach einer Reihe von Vorversuchen äusserst genau ausgeführt. Um Fehler durch die Dunkelkammerbeleuchtung zu vermeiden, war dieselbe bis auf ein Minimum eingeschränkt. Die Unterbrechung der Entwicklung wurde absichtlich mit 30 Sek. begonnen, da unterhalb derselben bei dem gewählten Belichtungsabstand und der Lichtintensität mikroskopisch keine Schwärzung wahrzunehmen war.

Die Werte in folgender Tabelle nehmen mit der Dauer der Entwicklung zu; sie sind jedoch der Entwicklungszeit nicht proportional.

Auffällig ist die Abweichung zwischen den Belichtungen aus 4 und 3 m. Während die Werte aus 4 m Entfernung nach den Lichtgesetzen kleiner sein sollten, sind sie grösser. — Eine Erklärung ist jedenfalls dahin zu geben, dass bei Herstellung der Präparate Verschiedenheiten in den Emulsionsschichten selbst eine Rolle spielten, da für die einzelnen Versuche wohl Platten derselben Firma verwendet wurden, dieselben jedoch, weil sie verschiedenen Packeten angehörten, verschieden

im Guss, resp. in der Auftrocknung gewesen sein können. Nach den Resultaten, Belichtung aus 3 m Entfernung, müsste dann die Schicht etwas härter, somit für den Entwickler schwerer durchdringlich gewesen sein, als bei den Platten belichtet aus 4 m Entfernung. Ferner können auch Temperaturverschiedenheiten des Entwicklers in Betracht kommen; jedoch scheinen dieselben hier ausgeschlossen, da bemerkbare Unterschiede erst zwischen grösseren Temperaturintervallen bemerklich werden. Abgesehen von der Verschiedenheit der Belichtungswerte aus 3 u. 4 m Entfernung, ändert dies nichts am Prinzip, d. h. dass die Dicke der relativen Schicht abhängig ist von der Entwicklungsdauer.

Tabelle V.

Dicke der Silberkornschicht.
Konstante Belichtungszeit 1 Sek. Verschiedene Entfernung der Lichtquelle. Verschiedene Entwicklungszeiten.

Entwicklungs-Zeit:	3 m	4 m
30 Sek.	0,0054 mm	0,0081 mm
40 „	0,0054 „	0,0079 „
50 „	0,0074 „	0,0085 „
60 „	0,0086 „	0,0090 „
70 „	0,0081 „	0,0114 „
80 „	0,0115 „	0,0103 „
90 „	0,0106 „	0,0106 „
100 „	0,0106 „	0,0120 „

Vergröss. 870 lin. (Trockensystem). Jeder Wert Mittel aus 10 Mess.

c. Gestaltet man nun Belichtung und Entwicklung verschieden, bei gleicher Entfernung der Lichtquelle, so ergeben sich Werte nachstehender Tabelle.

Tabelle VI[1]).

Dicke der Silberkornschicht.

Verschiedene Belichtungszeit. Verschiedene Entwicklungsdauer.

Gleiche Entfernung der Lichtquelle.

Belichtet aus 2 m Entfernung.

Entwicklungsdauer:	10 Sek.	20 Sek.	30 Sek.	40 Sek.
35 Sek.	0,0040 mm	0,0038 mm	0,0046 mm	0,0054 mm
60 „	0,0048 „	0,0051 „	0,0052 „	0,0061 „
85 „	0,0065 „	0,0066 „	0,0069 „	0,0072 „
110 „	0,0078 „	0,0077 „	0,0086 „	0,0083 „
135 „	0,0104 „	0,0097 „	—	0,0111 „
160 „	0,0106 „	0,0120 „	0,0124 „	0,0143 „

Vergr. 1000 lin. (Immersion). Jeder Wert Mittel aus 10 Messungen.

Bei der Herstellung der Präparate für diese Messungen wurde mit dem leicht zu messenden Schwärzungsgrad bei 35 Sekunden Entwicklung begonnen und letztere im Abstand von je 25 Sek. bis auf 160 Sek. gesteigert.

Aus obigen Messungen ist das unter a u. b ds. Kap. Gesagte noch deutlicher zu erkennen. Mit Zunahme der Belichtungsdauer ist nur ein geringes Ansteigen der Werte zu beobachten, so dass dieselben als annähernd konstant anzusehen sind; dagegen wächst die Schichtdicke mit zunehmender Entwicklung beträchtlich.

d. Angeregt durch eine Arbeit von R. Abegg und Cl. Immerwahr[2]) über Halogendiffusionen in der Gelatine

---

[1]) Unterschiede zwischen Tab. IV und V, im Vergleich zu Tab. VI sind auf Verschiedenheit der Präparate und verschiedene Disposition des Auges zurückzuführen. Überhaupt sind aus diesen Gründen immer nur die Werte jeder einzelnen Tabelle unter sich vergleichbar.

[2]) R. Abegg u. Cl. Immerwahr,
Monatshefte für Chemie 22. 88—94. 1900.
Arch. f. wiss. Phot. II, 1900/01. S. 271.
Chem. Centralblatt, 1901 II S, 720.

sowie durch weitere Resultate hinsichtlich des Kornes einer von der Glas- und Schichtseite belichteten Platte, unternahm ich es, diese Verhältnisse von den gewonnenen Gesichtspunkten meiner Untersuchungen aus, abermals zu behandeln. Die Ergebnisse stehen teils im Einklang, teils im Widerspruch mit den Angaben genannter Forscher.

Die für diese Untersuchungen notwendigen Belichtungs- und Entwicklungspräparate ergaben sich, indem eine der Länge nach in zwei gleiche Teile geschnittene Schleussner'sche Normalplatte vor dem Spalt einer Einlage in einer Kassette vermittelst Normalkerze gradatim belichtet wurde, (Entfernung: 2 m, Belichtungszeiten: 5, 10, 20, 30 und 60 Sek.) mit dem Unterschied, dass der eine Plattenteil umgekehrt, also mit der Glasseite, dem Lichte ausgesetzt war. Um die hierbei stattfindende Absorption auf der Schichtseite des anderen Plattenstückes auszugleichen, wurde letzteres mit einer Glasplatte von gleicher Grösse, Stärke und Färbung bedeckt.

Nach den Belichtungen wurden beide Plattenhälften parallel der ersten Schnittkante und vertikal zu den Belichtungsstreifen in vier weitere, schmale Streifen geschnitten (siehe nachstehende Zeichnung) und diese gleichzeitig unter Zuhilfenahme des Metronoms mit dem ersten Sekundenschlage mit dem

Belichtungszeit, Sekunden:

	Entwickl.-Dauer, Sekunden:	5	10	20	30	60
Schicht-seite	110					
	85					
	60					
	35					
Glas-seite	110					
	85					
	60					
	35					

Precht-Schellen'schen Eisenentwickler übergossen. Die Entwicklung erfolgte in Zeitintervallen von 35, 60, 85 und 110 Sek. Nach dem Fixieren, Waschen und Trocknen zeigten die einzelnen Belichtungs- und Entwicklungsstreifen auf der Glas- und Schichtseite schon äusserlich Verschiedenheiten in den Schwärzungsgraden.

Während z. B. der Streifen belichtet von der Schichtseite, mit 110 Sek. Entwicklung normale Schwärzungen aufwies, war die Dichte des Niederschlages bei dem von der Glasseite belichteten mit gleicher Entwicklungsdauer nur gering, ein Zeichen, dass der Entwickler bei gleicher Eindringungsgeschwindigkeit, ferner bei gleicher Lichtintensität gegenüber der Schichtseite, weniger affiziertes Ag Br reduziert haben musste.

Man konnte somit a priori auf eine weniger dicke Kornschicht der Glasseite schliessen, was sich durch Messungen bestätigt hat.

Der Befund der mikroskopischen Untersuchung weicht nun von dem genannter Forscher ab. Während Abegg die von der Glasseite belichtete Schicht als solche definiert, in welcher alle Ag Br-Körner gleichmässig entwickelt erscheinen, zeigte sich in meinen Präparaten das Gegenteil. Die entwickelte Schicht unterschied sich hinsichtlich ihrer Struktur fast gar nicht von den Präparaten der Schichtseite, d. h. sie zeigten beide die bereits erwähnte Erscheinung der drei übereinander gelagerten Schichten: Zwischen den beiden sehr feinen Kornzonen war deutlich die Hauptschicht mit sehr grossen Formen zu unterscheiden.

e. Schliesslich seien einige Messungen der Dicke von Kornschichten an Platten mitgeteilt, welche durch Exposition an zerstreutem Tageslicht in das Solarisationsstadium gebracht wurden.

Die Belichtung und Entwicklung erfolgte, wie unter d ds. Kap. angegeben und zwar in den Intervallen für die Belichtung: 1, 2, 3, 4 und 5 Sekunden, für die Entwicklung: 35, 48, 60, 85, 98 und 110 Sekunden.

Der makroskopische Befund stand zu den Angaben von Eder[1]) über die Dichtigkeit bei zerstreutem Tageslicht gradatim belichteter Bromsilbergelatineplatten in Widerspruch.[2]) Nach genanntem Autor soll die Dichtigkeit der Niederschläge von 1 Sek. bis etwa 3 Sek. wachsen und nach 4 und 5 Sek. abnehmen, so dass der Streifen mit 5 Sek. Belichtung etwa die gleiche Dichte hat, wie derjenige mit 1 Sek. Belichtung.

Bei der in genannten Zeitintervallen belichteten Platte zeigte sich nun, dass die Dichtigkeit von 1 Sek. bis zu 5 Sek. ständig abnimmt.

Schon von 2 Sek. Belichtung ab, ist völlige Solarisation zu konstatieren; jedoch nimmt die Dichtigkeit mit wachsender Entwicklungsdauer zu.[3]) Die Umschlagsgrenze der Niederschläge in das Solarisationsstadium liegt etwa zwischen 1 u. 2 Sekunden. (Über den Korncharakter bei der mikroskopischen Untersuchung siehe Kap. III).

Hinsichtlich der relativen Schichtdicken zeigen sich keine charakteristischen Werte. Letztere wechseln sehr unregelmässig.

Tabelle VII a.

Dicke der Silberkornschicht bei solarisierten Platten: Belichtet mit zerstreutem Tageslicht.

Entwicklungsdauer:	1 Sek.	2 Sek.	3 Sek.	4 Sek.	5 Sek.
35 Sek.	0,0086 mm	0,0081 mm	0,0088 mm	0,0090 mm	0,0080 mm
48 „	0,0114 „	0,0108 „	0,0104 „	0,0105 „	0,0115 „
60 „	0,0128 „	0,0132 „	0,0137 „	0,0143 „	0,0144 „
85 „	0,0149 „	0,0166 „	0,0186 „	0,0200 „	0,0184 „
98 „	0,0154 „	0,0167 „	0,0166 „	0,0167 „	0,0157 „
110 „	0,0143 „	0,0140 „	0,0144 „	0,0124 „	0,0121 „

Vergröss. 1000 lin. (Immersion). Jeder Wert Mittel aus 10 Messungen.

[1]) Eder, Handb. II 1, 1895, S. 73.

[2]) Die Angabe „zerstreutes Tageslicht“ ist sehr undefiniert, woraus sich die Abweichungen der Resultate von denen Eders erklären.

[3]) Dauer der Entwicklung hat Eder nicht angegeben.

Auch bei sehr stark solarisierten Schichten sind Gesetzmässigkeiten zwischen Belichtung und relativer Schicht nicht zu ermitteln.

Folgende Messungsreihe enthält Belichtungszeiten bis zu 175 Sek. bei konstanter Entwicklungsdauer. Die Werte wechseln gleichfalls unregelmässig.

Tabelle VIIb.

Konstante Entwicklung 110 Sekunden.
Belichtet mit zerstreutem Tageslicht.

5 Sek.	10 Sek.	15 Sek.	20 Sek.	25 Sek.
0,0121 mm	0,0171 mm	0,0209 mm	0,0195 mm	0,0157 mm

45 Sek.	85 Sek.	120 Sek.	150 Sek.	175 Sek.
0,0166 mm	0,0149 mm	0,0198 mm	0,0186 mm	0,0164 mm

Vergröss. 1000 lin. (Immersion). Jeder Wert Mittel aus 10 Mess.

Ermittelt man aus den Tabellen IV und V die durchschnittliche Dicke der Silberkornschicht für die Belichtung von 1 Sek. im mittleren Belichtungsabstand von 4 m bei 105 Sek. mittlerer Entwicklung = 0,0093 mm und vergleicht diesen Wert mit der Dicke der nicht reduzierten, (Kap. I, Tab. I), sowie mit der fixierten Plattenschicht, so beträgt er etwa 41—35 %.

Fasst man die unter Abschnitt 3 gewonnenen Beziehungen zusammen, so ist:

1. Die relative Negativ- (Silberkornschicht) annähernd konstant bei variabler Belichtungszeit und konstanter Entwicklungsdauer; sie nimmt dagegen zu mit wachsender Entwicklungsdauer und konstanter Belichtungszeit.

2. Die Dicke der Kornschicht ist nicht proportional der Entwicklungsdauer.

3. Die Dicke der Kornschicht ist von der Temperatur des Entwicklers nur wenig abhängig.

Da nun nach A. Schellen[1]) die Dichte eines Negativs annähernd proportional der Temperatur des Entwicklers steigt, so müssen dabei noch andere Faktoren in Betracht kommen, als lediglich die Dicke der Silberkornschicht.

Es sollen deshalb im folgenden Kapitel Untersuchungen über die Kornzahl resp. Korngrösse einer relativen Schicht mitgeteilt werden.

---

[1]) A. Schellen, Dissertation; Münster 1898.,
Eders Jahrb. 1897, S. 365.
Siehe auch Eder, Wiener Sitzungsber. 1899.

III. Kapitel.

Aus den vorhergehenden Untersuchungen ergab sich die Notwendigkeit, Ermittelungen über den Zusammenhang zwischen der Struktur reduzierter Schichten und der Belichtungs- sowie Entwicklungszeit anzustellen, d. h. die Beziehungen zwischen Kornzahl und Korngrösse pro Flächen- resp. pro Volumeinheit zu dem Schwärzungsgrad eines Negativs aufzufinden.

1. Allgemeines über das reduzierte Plattenkorn.
2. Abhängigkeit der Schwärzung von der Kornzahl resp. Korngrösse. — Mechanismus des Entwicklungsvorganges.
3. Korngrösse physikalisch entwickelter Platten.
4. Korngrösse solarisierter Schichten.
5. Kurze Zusammenfassung der Arbeit.

1. Das Studium des reduzierten Plattenkornes in Kollodium oder Gelatine ist nur von wenigen Forschern systematisch betrieben worden. Zwar existieren neuerdings mehrere Publikationen, insbesondere über das Korn der Gelatineplatte, jedoch reichen sie nicht aus, um wichtige Fragen, wie z. B. die Beziehungen zwischen Kornzahl, Korngrösse und Schwärzungsgrad, als gelöst zu betrachten.

In Kap. II habe ich die Vorgänge unter dem Mikroskop bei der Reduktion im Entwickler geschildert. Sie spielen sich in ähnlicher Weise ab, wie sie von Eder[1]) für die Entwicklung einer Kollodplatte beschrieben worden sind.

---

[1]) Eder, Handb. II₁, 1895, S. 53.

Es soll im folgenden zunächst auf Untersuchungen eingegangen werden, die von verschiedenen Forschern an Kollodiumschichten und später an Gelatinetrockenplatten angestellt wurden.

Allgemeine mikroskopische Untersuchungen über das reduzierte Korn führten Lermontoff[1]) und Stein[2]) aus. Weitere Aufschlüsse brachten die Untersuchungen von Eder[3]), dem wir die ersten systematischen Kornmessungen an Kollod- wie auch an Gelatineschichten verdanken, von Rottier und Waldack[4]), welche den Einfluss der Entwicklerkonzentration auf das Plattenkorn konstatierten und diejenigen von Highley, Bocket und Dawson.[5])

Besonders interessant sind die Resultate letztgenannter Forscher, indem sie zeigten, dass das Korn von Kollodiumplatten bei Anwendung verschiedener Entwickler, verschiedenen Charakter besitzt.

Es ist dies eine charakteristische Verschiedenheit gegenüber dem Korn von Gelatinenegativen, welches bekanntlich nach den Untersuchungen von Eder, später mitgeteilt von M. Gife[6]) (nach einer Prüfung einer besonderen Kommission im Antwerpener Photogr. Verein, über den Korncharakter bei verschiedener Entwicklung) durch verschiedene Entwickler gleiche Formen erhält.

Es folgen nach den Arbeiten von Eder seitens anderer Forscher nur relativ kleinere Untersuchungen, welche die Kenntnis des Plattenkornes teils förderten, teils aber auch durch

---

[1]) Lermontoff, Journ. d. phys. Gesellsch. in St. Peterburg IX. 1877. Beibl. zu d. Ann. d. Phys. u. Chemie, 1878 II. 38.

[2]) Stein, Das Licht im Dienste wissensch. Forschung 1877, S. 58.

[3]) Eder, Handb. II₁, 1895, S. 54; Phot. Corresp. 1880, No. 195, S. 30.

[4]) Rottier u. Waldack, Bull. de l'Association Belge de Photogr. I, 1878, S. 131.
Phot. Archiv, 1875.
Eders Handb. II₁, S. 53.

[5]) Horn's Phot. Journ. Bd. 23, S. 47.
Eders Handb. II₁, S. 54.

[6]) M. Gife, Eders Jahrb. 1895, S. 417.
Vergl. auch Eder, Handb. II.

sich widersprechende Angaben wichtige Fragen offen liessen. Ich erwähne z. B. die Untersuchungen von Buschbeck[1]) über die Einwirkungen von K Br auf das Korn beim Entwickeln. Genannter Autor fand, dass letzteres feiner sei, als dasjenige nach der Entwicklung ohne K Br - Zusatz. Im Gegensatz zu dieser Beobachtung stehen die Arbeiten von Liesegang[2]) und V. Schumann,[3]) welche beide unter gleichen Umständen eine Kornvergrösserung gefunden haben. Die Beobachtungen genannter drei Forscher sind um so auffallender, als sie mit dem gleichen Entwickler (Pyrogallol) arbeiteten.

Wenn nun auch, wie bereits erwähnt, verschiedene Entwickler keine Verschiedenheiten in der Kornform hervorbringen, so wäre es doch immerhin möglich, Verschiedenheiten der Korngrössen, (einmal bei bromionfreier, resp. bei bromionhaltiger Entwicklung) durch die Verwendung von Entwicklersubstanzen mit verschieden starkem Reduktionsvermögen zu erklären. Da aber der Entwickler in allen drei Fällen der gleiche gewesen ist, so können höchstens Verschiedenheiten in der Zeitdauer der Entwicklung in Betracht kommen. Darüber finden sich aber keine Angaben, auch fehlen bestimmte Mitteilungen über die angewandten Konzentrationen der Bromionen.

Es war interessant, diese Ergebnisse nachzuprüfen und stellte ich zu diesem Zwecke folgende Untersuchung an:

Eine Schleussner'sche Normalplatte wurde vermittelst Normalkerze bei 50 mm Flammenhöhe im Abstand von 2 m 10 Sekunden belichtet, hierauf in Streifen geschnitten und dieselben wie folgt entwickelt:[4])

---

[1]) Buschbeck, Eders Jahrb. 1891, S. 454.
Phot. Rundschau 1890, IV. 7. Heft, S. 234.

[2]) Liesegang, Phot. Arch. 1897, No. 805, S. 1.
Eders Jahrb. 1897, S. 402.

[3]) V. Schumann, Phot. Arch. 1897, S. 1.
Photography 1897, S. 571.

[4]) Um in dem Rahmen dieser Arbeit zu bleiben, wurde auch hier der zu allen Untersuchungen verwendete Eisenoxalatentwickler benutzt.

Streifen	I	ohne K Br - Zusatz	= 60 Sek.	(t = 18°)
„	II	mit K Br - Lös. 1 : 10, 5 Tropfen a. 40 ccm Entw.	= 110 „	„
„	III	mit K Br - Lös. 1 : 10, 10 Tropfen a. 40 ccm Entw.	= 150 „	„
„	IV	mit K Br - Lös. 1 : 10, 20 Tropfen a. 40 ccm Entw.	= 200 „	„

Nach dem Fixieren, Waschen und Trocknen, zeigten die einzelnen Entwicklungen in den Schwärzungsgraden Verschiedenheiten. Es hatten u. a. Streifen I u. III, desgl. Streifen II und IV annähernd gleiche Dichten; letztere waren gegenüber den ersteren bedeutend geringer.

Unter dem Mikroskop zeigte sich die Einwirkung des K Br's auf das Korn, wie erwartet, ziemlich charakteristisch.[1] Während die Partikel in Streifen I die normale Grösse besassen, waren sie in den übrigen Entwicklungen kleiner.

Den Beweis für die Richtigkeit vorstehender Thatsache erbringen zwei Mikrophotogramme (vergl. Tafel VII, Fig. 1 u. 2 im Gegensatz zu Fig. 3), welche mit mittlerer Vergrösserung hergestellt worden sind.

Die Verkleinerung des Kornes bei Zusatz von Bromionen zum Entwickler ist bedingt durch die damit verbundene Löslichkeitsverminderung des Bromsilbers der Schicht. V. Schumann giebt nun an, dass er nur geringe Quantitäten K Br in dem von ihm benutzten Entwickler gehabt hat, während Buschbeck die Platten vor dem Entwickeln mit einer K Br-Lösung behandelte, wodurch die Konzentration der Br-Jonen im darauffolgenden Entwickler grösser gewesen sein kann.

Es erklären sich somit die Widersprüche durch die Verschiedenheit in der Konzentration der Entwickler - Bromkaliumlösungen und in der Zeitdauer der Entwicklung.[2])

[1]) Beobachtet bei 1000facher Vergrösserung.

[2]) Über den Einfluss von K Br auf die Entwicklung siehe auch v. Hübl, Eders Jahrb. 1899, S. 183.

Erfolgreiche Untersuchungen über das reduzierte Korn in Gelatine stellte in neuester Zeit Kaiserling[1]) an, welchem das Verdienst zukommt, an der Hand von Mikrophotographien den Charakter des Ag-Niederschlages weiteren Kreisen zugänglich gemacht zu haben und Abney,[2]) dem wir die ersten Arbeiten über mikroskopische Querschnitte reduzierter Schichten verdanken. Freilich stehen die Resultate letztgenannter Untersuchung teilweise im Widerspruch zu den mitgeteilten Beobachtungen über Kornschichtungen (vergl. Kap. II), dass nämlich die einzelnen Partikel, betrachtet in der horizontalliegenden Schicht untereinander verschieden in der Grösse sind, mithin auch im Querschnitt des Niederschlages a priori Grössenunterschiede zeigen müssen, während sie Abney als gleich gross erachtet.[3])

Eine weitere Arbeit von Duncan Stoney,[4]) welche u. a. Studien über den Charakter des reduzierten Kornes enthält, trägt infolge unklarer Ausdrucksweise, sowie wenig gelungener Mikrophotographien kaum dazu bei, die Kenntnisse über die Struktur der Negative zu erweitern.

Schliesslich sind zwei Abhandlungen über die Mikroskopie des Plattenkornes von W. Scheffer[5]) zu erwähnen, welche gegenüber den Mitteilungen Kaiserlings wenig Neues enthalten und hinsichtlich der photographischen Aufnahmen denjenigen letztgenannten Autors entschieden nachstehen.

---

[1]) Kaiserling, Phot. Mitteil. 1898, Heft 1 u. 2.

[2]) Abney, Photogr. Journal, 1898.
Referate: „Apollo“ 1898, No. 75.
Phot. Rundschau 1899, Heft 1.
Arch. f. wiss. Phot. I, S. 55, 1899.

[3]) Die Herstellung von Querschnitten an entw. Schichten ist nach Abney auch von Neuhauss in vollendeter Weise ausgeführt worden. Jedoch handelt es sich hierbei um sogenannte „kornlose“ Schichten für die Lippmann'sche Farbenphotographie.
Vergl. Eders Jahrb. 1898, S. 179.
Vergl. Encyklopädie d. Photogr. Halle.

[4]) Duncan Stoney, Photographic Journal, 30. Nov. 1898.

[5]) W. Scheffer, Photogr. Centralbl., München 1901, 16, S. 361; 1902, 25. Vergl. A. Hertzka, Eders Jahrb. 1902, S. 113.

2. Der Zusammenhang zwischen Schwärzungsgrad und Plattenkorn ist verschiedentlich diskutiert worden.

J. Gaedicke[1]) fand z. B., dass die „Töne" eines Negativs auf eine kleinere oder grössere Menge von Silberpartikeln in der Schicht zurückzuführen seien. „Erstere würden dieser Silber-Kornzahl proportional sein, wenn nicht die grössere oder geringere Menge des Bindemittels (Gelatine oder Kollodium) dabei eine Rolle spielte." Gaedicke geht bei dieser Annahme von der Voraussetzung aus, dass z. B. „die Deckkraft einer Farbe bedingt ist durch das Quantum eines farblosen Bindemittels, welches derselben zugesetzt wird."

Der Gedanke, dass der Schwärzungsgrad eines Negativs in erster Linie von der Kornzahl abhängig ist, liegt auch späteren Arbeiten zu Grunde; dagegen hat die Hypothese hinsichtlich der Mitwirkung des Bindemittels nur geringe Annahme gefunden. In gewisser Beziehung wird der Feuchtigkeitsgehalt der Gelatine, wodurch der Quellungszustand derselben bedingt ist, (und mehr noch Kollodium durch seine variable Kontraktionsfähigkeit) auf den Schwärzungsgrad einer Negativschicht Einfluss haben; jedoch kommt dieser nur in Betracht, wenn es sich um Platten verschiedener Herkunft handelt, oder um solche, die auf verschiedene Weise getrocknet sind (langsam, schnell, mit Alkohol etc.).

Für mikroskopische Untersuchungen der Kornzahl und Korngrösse können diese Einflüsse daher unberücksichtigt bleiben, auch würden sie bei der Untersuchung sehr dichter Kornschichten, die an und für sich für mikroskopische Zählungen ungeeignet sind, nur störend werden, weil dann leicht eine Gruppierung von Kornkomplexen auftritt, die wie einzelne sehr grosse Körner wirken und somit zu Täuschungen in Bezug auf den eigentlichen Korncharakter Anlass geben. (Vergl. Tafel VI, Fig. 2 und Fig. 3). Eine derartige Kornvergrösserung stellt

---

[1]) **J. Gaedicke, Eders Jahrb. 1892, S. 100.**

die von Liesegang[1]) beim Trocknen von Negativen in der Wärme beobachtete dar. —

Weitere Untersuchungen über Beziehungen zwischen Dichte des negativen Bildes und dem Silberkorn finden sich in den Arbeiten von Hurter und Driffield.[2])

Genannte Forscher fanden, dass die Menge des reduzierten Silbers zuerst proportional der Lichtintensität wächst, jedoch infolge der Abnahme der vorhandenen Menge unveränderten Silbersalzes bei wachsender Expositionsdauer weniger stark zunimmt; es tritt dann eine Periode ein, in der sie überhaupt nicht mehr zunimmt und zuletzt nimmt sie, wenn die Exposition über Gebühr verlängert wird (Solarisationsstadium) wieder ab.

Auch H. Ebert[3]) führt die Tiefe der Schwärzung auf die Kornzahl zurück, während nach seiner Annahme die Korngrösse innerhalb weiter Grenzen konstant bleibt.

Eingehendere Untersuchungen stellte in neuester Zeit R. Abegg[4]) an und kam zu einer der Hurter und Driffield'schen analogen Auffassung. Abegg geht von der Voraussetzung aus, dass, wenn die Entwickelbarkeit des latenten Bildes an das Vorhandensein von Silberkeimen gebunden erachtet wird, „die in der Zeiteinheit durch den Entwickler abgeschiedenen Silberkeime an Zahl proportional sind den an der betreffenden Stelle im Augenblick vorhandenen Keimen". (Unter letzteren werden die durch Reifung der Emulsion, sowie durch Belichtung gebildeten Keime verstanden.) Genannter Autor hat dann weiter beobachtet, dass „die Verschiedenheit der Schwärzung an verschieden belichteten Stellen nicht durch

---

[1]) Liesegang, Phot. Arch. 1894, S. 67.
Arch. f. wiss. Phot. I, 1899, S. 231, (letzter Abschn.).

[2]) Hurter u. Drieffield, Journal of the Society of Chemical Ind. Vol. X. S. 1245—49.
Eders Jahrb. 1893, S. 18.

[3]) H. Ebert, Eders Jahrb. 1894, S. 14.
Vergl. auch E. Englisch, Das Schwärzungsgesetz für Bromsilbergelatine, Halle 1901, S. 27.

[4]) R. Abegg, Arch. f. wiss. Photogr. I, 1899, S. 109.

Verschiedenheit der Korngrösse, sondern lediglich der Kornzahl bedingt ist," und dass „Kornzahl und Belichtung einander proportional sind, d. h. dass einer Zunahme der Belichtung um einen bestimmten Betrag eine konstante Zunahme der Anzahl der Ag-Körner entspricht." Auch Precht[1]) hält die Grösse für konstant.

Diese Ergebnisse Abeggs waren für meine ferneren Untersuchungen von grösster Wichtigkeit. — Wie ich in Kapitel II gezeigt habe, ändert sich die Dicke einer Kornschicht mit zunehmender Belichtungsdauer wenig oder teilweise gar nicht; sie ist vielmehr abhängig von der Entwicklungsdauer, nimmt jedoch dieser nicht proportional zu.

Es galt somit zu untersuchen, in welcher Weise die Dichte eines Negativs, unter Berücksichtigung der Abbegg'schen Resultate, zu stande kommt.

H. W. Vogel[2]) beobachtete bereits, dass die „pulverigen" Silberpartikel einer Negativschicht im stande sind, während der Entwicklung noch weitere in statu nascendi sich abscheidende Silberteilchen anzuziehen, um sich dadurch „noch dunkler zu färben".

Auch Liesegang[3]) macht darauf aufmerksam, dass eine Vergrösserung des Silberkornes im Entwickler eintreten kann. Er führt diese Erscheinung auf eine „physikalische" Entwicklung zurück, welche sich neben der „chemischen" abspielt, indem sich aus der Lösung von Silbersalz im Entwickler nascierendes Silber auf belichteten Bromsilberteilchen niederschlägt.[4]) Desgleichen hat auch Neuhauss[5]) bei der Entwicklung eine Kornvergrösserung konstatiert. Es stehen sich somit bei

---

[1]) Precht, Arch. f. wiss. Phot. II, 1900/1901, S. 155f.

[2]) H. W. Vogel, Handb. I, 1890, S. 127.

[3]) R. E. Liesegang, Arch. f. wiss. Phot. I, 1899, S. 229. Vergl. auch V. Schumann, Phot. Arch. 1897, S. 1. Photography 1897, S. 571.

[4]) Vergl. dieses Kap., Abschn. über Entwicklungsmechanik.

[5]) Neuhauss, Verh. phys. Ges. Berlin, XIV, No. 2.

der Erörterung des Zusammenhanges von Dichte und Ag-Korn im wesentlichen zwei sich widersprechende Auffassungen gegenüber. Da ich bei Vorversuchen gleichfalls (speziell bei dem Reduktionsvorgang unter dem Mikroskop) eine Kornvergrösserung durch die Entwicklung beobachtet hatte, ferner die Annahme Abbeggs viel Wahrscheinlichkeit besass, stellte ich folgende Versuche an, welche beweisen, dass genannte Widersprüche nur scheinbare sind, indem sich die Dichte eines Negativs (im Rahmen der normalen Belichtungs- und Entwicklungszeit) als abhängig von Kornzahl und von Korngrösse erweist.

A. Abhängigkeit der Kornzahl von der Belichtungszeit.

(Verschiedene Belichtungsstadien. Konstante Entwicklungsdauer 110 Sek. Precht-Schellen'scher Entw.).

a. Zählungen in der Fläche der Schicht.

Zu diesem Zweck wurden die bereits für die Messungen der Schichtdicken hergestellten Präparate (vergl. Kap. II) mit bekannter Vergrösserung (141 lin.) bei mittlerer Einstellung photographiert. Die erhaltenen Negative wurden dann teils auf Protalbin-, teils auf Celloïdinpapier kopiert und die Positive vor dem Tonprozess nochmals unter einem Raster[1]) von bekanntem Flächeninhalt (in diesem Falle cm^2) belichtet. Das Bildfeld war somit in kleinere Flächen zerlegt, innerhalb dieser ein Auszählen der einzelnen Körner erfolgen konnte. Jedes

[1]) Die Anfertigung des Rasters bereitete im Anfang grosse Schwierigkeiten, da sich die Reproduktion in bestimmtem Massstabe liniierter Blätter als unbrauchbar erwies. Schliesslich wurde folgende Methode als die beste befunden:

Eine gewöhnliche Trockenplatte wird längere Zeit dem Licht ausgesetzt, dann im Entwickler kräftig geschwärzt, nicht fixiert, längere Zeit gewaschen und getrocknet. Die völlig undurchsichtige Schicht lässt sich dann leicht vermittelst Radierstahles bearbeiten, bezgl. liniieren. Die auf diese Weise hergestellte Rasterplatte wurde für alle zu diesen Versuchen gehörigen Kopien verwendet, so dass etwaige Fehler im Massstab konstant blieben.

gezählte Korn wurde mit einer Präpariernadel durchstochen, so dass Irrtümer ausgeschlossen erschienen. Diese nicht ganz mühelose Methode entsprach den Zwecken der Untersuchung.

Die Resultate sind aus folgender Tabelle ersichtlich:

Tabelle VIII.

Kornzahl in der Fläche der Schicht.
Belichtungsstadien. Vergr.: 141 lin.

Belichtungszeit:	Kornzahl pro 1 cm² i. Bild: (Mittel aus je 10 cm²)		Kornzahl pro 1 mm² des Präparates:	
Entfernung aus:	4 m	6 m	4 m	6 m
0,5 Sek.	124,5	156,2	247×10²	310×10²
1 „	146,9	150,7	292	300
2 „	132,1	150,6	262	300
3 „	147,4	148,1	292	294
4 „	142,2	138,7	282	276
5 „	140,0	160,7	278	320
6 „	147,4	146,0	292	290
7 „	154,4	136,1	306	270
8 „	149,9	141,7	298	282
10 „	162,0	152,5	322	304

Undurchsichtigkeit der untersuchten Negativstücke: 1,37 bis 1,63.

Vorstehende Werte zeigen, dass bei konstanter Entwicklungsdauer und variabler Belichtungszeit die Kornzahl in der Fläche der Schicht konstant bleibt; dagegen ändert sich die Grösse des Silberkornes mit zunehmender Belichtung.

Fig. 3 und Fig. 4, Tafel VII stellen das reduzierte Korn dar aus 2 m Entfern. 8 Sek. Belichtung und 6 m Entf. 0,5 Sek. Belicht., bei mittlerer Vergrösserung. Die Aufnahmen erfolgten unter möglichst genauer Einstellung auf gleiche Kornebenen der Präparate und lassen deutliche Grössenunterschiede der Körner erkennen. Tafel VIII zeigt Mikrophotogramme der Belichtungsstadien in der zum Auszählen benutzten Vergrösserung.

Von Wichtigkeit war es, zu erfahren, in welchem Verhältnis die ursprüngliche Kornzahl einer absoluten, nicht

reduzierten Schicht zu derjenigen einer reduzierten steht. Dass nicht einem jeden Ag Br-Korn nach der Entwicklung ein Ag-Korn entspricht, geht aus der bereits angeführten einfachen Beobachtung der Reduktion unter dem Mikroskop hervor.[1])

Die Beziehungen zwischen nicht reduziertem und reduziertem Korn wurden in dieser Weise ermittelt, dass von einer unentwickelten Schleussnerschicht, sowie von einer reduzierten Platte (Bel. 8 Sek. aus 2 m Entf., Normalkerze) mikrophotographische Aufnahmen bei gleich starker Vergrösserung hergestellt wurden.[2])

Die Negative wurden, wie angegeben, mit Raster doppelt kopiert und in den Flächeneinheiten des positiven Bildfeldes sodann die nicht reduzierten, sowie reduzierten Körner gezählt.

Der Vergleich der Mittelwerte aus je 10 cm^2 ergab folgendes Verhältnis:

a. Nicht reduzierte Schicht:
(Vergl. Tafel V, Fig. 1)

269 954 od. **270** $\times$ **10**^{3} Ag Br-Körner pro 1 mm^2 des Präparates.

b. Reduzierte Schicht:
(Vergl. Tafel V, Fig. 4.)

82095 od. **82** $\times$ **10**^{3} Ag-Körner pro 1 mm^2 des Präparates.

Es sind also unter diesen Umständen nur ca. $^1/_3$ der Bromsilberkörner bis zur mikroskopischen Sichtbarkeit hervorgerufen. Dieses auf den ersten Blick auffallende Resultat wird durch den verschiedenen Reifungszustand, mithin durch die sehr verschiedene Empfindlichkeit der einzelnen Ag Br-Körner zu erklären sein.[3])

Ferner hatte es den Anschein, als ob eine Reihe von belichteten Ag Br-Körnern durch den Entwickler, sowie durch das Thiosulfat innerhalb der normalen Einwirkungsdauer unverändert bleibt; z. B. zeigt Fig. 4, Tafel V, sehr kleine Korn-

---

[1]) Vergl. Tafel V, Fig. 2 u. 3.

[2]) Die Aufnahme der nicht reduzierten, absoluten Schicht gelang am besten unter Zuhilfenahme von parallelem, elektrischem Licht ohne Zettnow'sches Lichtfilter.

[3]) Vergl. Eder, Handb. III (5. Aufl.) S. 64. 1902.

formen, welche hinsichtlich ihres äusseren Charakters identisch zu sein scheinen mit gewöhnlichen $AgBr$-Körnern.[1]) Doch ist hierbei nicht ausgeschlossen, dass beim Fixieren die Bildung schwerlöslicher komplexer Verbindungen erfolgt.

β. Zählungen in der Dicke der Schicht.

Diese wurden direkt unter dem Mikroskop an den gleichen Präparaten, wie unter *α*, vermittelst Okular-Netzmikrometers ausgeführt.

Letzteres war im Quadrate von je 0,25 mm² eingeteilt, die bei der zu den Zählungen benutzten Okularvergrösserung im Gesichtsfeld als Flächen von je 49 mm² erschienen. In nachstehenden Tabellen ist die Kornzahl in der Volumeinheit der Schicht angegeben. Mit „Volumeinheit" ist ein Prisma bezeichnet, welches die Basis = 1 mm² und die Höhe = der Schichtdicke hat. Die Werte sind Mittel aus 25 ausgezählten Quadraten des Bildfeldes.

Es ist ersichtlich, dass auch hier unter den gleichen Bedingungen, die Kornzahl konstant bleibt. Die abweichenden Werte bei 2 m Entfernung (Tab. IX a) fallen in das Bereich der Versuchsfehler, da die Zählungen durch den Grad der Schwärzung beeinträchtigt wurden.

Tabelle IX a.

Belicht. aus 2 m Entfern. Konstante Entw. 110 Sekunden.

Belichtungszeit:	Kornzahl pro 49 mm² des Gesichtsfeldes:	Kornzahl pro Volumeinheit des Präparates:
0,5 Sek.	13,92	215×10^3
1 „	12,12	187×10^3
2 „	13,84	209×10^3
3 „	12,56	194×10^3
4 „	15,64	242×10^3
5 „	17,24	267×10^3
6 „	17,84	277×10^3
7 „	24,72	382×10^3
8 „	25,88	400×10^3
10 „	25,68	397×10^3

Vergr. 870 lin.

[1]) Diese Kornformen blieben von der Zählung ausgeschlossen.

Tabelle IX b.

Belicht. aus 4 m Entfern. Konstante Entw. 110 Sekunden.

Belichtungs-zeit:	Kornzahl pro 49 mm^2 des Gesichtsfeldes:	Kornzahl pro Volumeinheit des Präparates:
0,5 Sek.	12,52	193×10^8
1 „	14,40	222×10^8
2 „	13,28	205×10^8
3 „	14,28	221×10^8
4 „	14,28	221×10^8
5 „	14,44	223×10^8
6 „	14,24	220×10^8
7 „	12,68	196×10^8
8 „	14,84	230×10^8
10 „	13,84	209×10^8

Vergr. 870 lin.

Tabelle IX c.

Belicht. aus 6 m Entfern. Konstante Entw. 110 Sekunden.

Belichtungs-zeit:	Kornzahl pro 49 mm^2 des Gesichtsfeldes:	Kornzahl pro Volumeinheit des Präparates:
0,5 Sek.	12,80	198×10^8
1 „	12,76	197×10^8
2 „	15,50	241×10^8
3 „	14,28	221×10^8
4 „	14,32	221×10^8
5 „	15,68	242×10^8
6 „	13,96	216×10^8
7 „	13,80	213×10^8
8 „	15,80	244×10^8
10 „	15,40	238×10^8

Vergr. 870 lin.

B. Abhängigkeit der Kornzahl von der Entwicklungsdauer.

(Verschied. Entwicklungsstadien. Konstante Belichtungszeit 1 Sek. Verschied. Entfern. d. Lichtquelle).

a. Zählungen in der Fläche der Schicht.

Die Methode war die gleiche wie bei den Belichtungsstadien. Die Zählungen wurden an den, für die Messung der Schichtdicke (vergl. Kap. II) unter gleichen Bedingungen gefertigten Präparaten ausgeführt.

Tabelle X.

Kornzahl in der Fläche der Schicht. Entwicklungsstadien. Vergr.: 141 lin. Precht-Schellen'scher Entw. ($t = 18^0$)

Entwicklungsdauer:	Kornzahl pro 1 cm² i. Bild: (Mittel aus je 10 cm²)		Kornzahl pro 1 mm² des Präparates:	
Bel. aus:	3 m	4 m	3 m	4 m
30 Sek.	127,7	134,8	255 × 10²	266 × 10²
40 „	117,1	130,8	293	258
50 „	141,1	147,9	280	294
60 „	155,1	148,1	308	294
70 „	156,6	142,2	310	282
80 „	178,2	—	354	—
90 „	174,9	149,0	349	296

Obige Werte zeigen, wie diejenigen unter *a* der Beichtungsstadien, nur geringe Abweichungen von einander, so dass sie als konstant anzusehen sind. Es nimmt also mit wachsender Entwicklungsdauer gleichfalls die Grösse des Kornes zu. (Vergl. hierzu Tafel IX, Mikrophotogramme der Entwicklungsstadien).

Wesentlich andere Resultate lieferten dagegen die

β. Zählungen in der Dicke der Schicht:

Tabelle XIa.

Konstante Belicht. 1 Sek. aus 3 m Entfern.

Entwicklungsdauer:	Kornzahl pro 49 mm² des Gesichtsfeldes:	Kornzahl pro Volumeinheit des Präparates:
30 Sek.	6,88	106×10^3
40 „	9,28	143×10^3
50 „	9,76	151×10^3
60 „	11,16	172×10^3
70 „	10,22	158×10^3
80 „	12,04	182×10^3
90 „	15,04	232×10^3
100 „	14,72	227×10^3

Vergr. 870 lin.

Tabelle XIb.

Konstante Bel. 1 Sek. aus 4 m Entfern.

Entwicklungsdauer:	Kornzahl pro 49 mm² des Gesichtsfeldes:	Kornzahl pro Volumeinheit des Präparates:
30 Sek.	7,28	113×10^3
40 „	11,12	172×10^3
50 „	10,88	168×10^3
60 „	11,84	183×10^3
70 „	14,00	216×10^3
80 „	15,48	245×10^3
90 „	16,00	247×10^3
100 „	14,20	219×10^3

Vergr. 870 lin.

Hier nimmt die Kornzahl mit wachsender Entwicklungsdauer zu, d. h. es werden um so mehr AgBr-Körner bis zur mikroskopischen Sichtbarkeit reduziert, je tiefer der Entwickler in die Schicht eindringt.

Die Dichtigkeit eines Negativs wird also unter Berücksichtigung der unter A u. B. gefundenen Beziehungen abhängig sein von der Belichtungs- und Entwicklungsdauer, d. h. von der Kornzahl und insbesondere von der **Korngrösse.**

Zieht man aus der Summe der Kornzahlen in der Fläche der Schicht der Belichtungs- und Entwicklungsstadien (Tabelle VIII u. X.) das Mittel, so erhält man: $292{,}6 \times 10^2$ Körner pro 1 mm^2 des Präparates.

Dieser Wert stimmt mit dem von Abegg[1]) für einen „eben noch konstatierbaren photogr. Effekt" gegebenen $= 160 \times 10^3$ Körner pro 1 mm^2 des Negativs, nicht überein; ebenso weicht er ab von der durch Eder[2]) gefundenen Kornzahl $= 3 \times 10^2$ Körner pro 1 mm^2 des Negativs.[3]) Zahlen, wie sie Abegg z. B. für einen „normalen Mittelton" im Negativ (375×10^3), an anderen Negativstellen sogar 480 und 602×10^3 Körner pro 1 mm^2 gefunden hat, waren erst in der Volumeinheit der Schicht annähernd zu erreichen (Vergl. Tab. IX a), jedoch ist ihre Genauigkeit durch den Grad der Schwärzung (Verwachsung der Körner untereinander), wie bereits hervorgehoben, sehr in Frage gestellt.

C. Nachstehende Korngrössenmessungen ergänzen die bereits angestellten Zählungen in den Belichtungs- und Entwicklungsstadien. Die Methode ist die gleiche, wie sie für die Messung der nichtreduzierten Kornformen (Vergl. Kap. I) in Anwendung gebracht wurde.

---

[1]) Abegg, Arch. f. wiss. Phot. I, 1899, S. 111.
[2]) Eder, Handb. II_1, 1895, S. 54.
[3]) Es ist anzunehmen, dass sich die von Eder angegebene Kornzahl auf Gelatinenegative bezieht.

1. Korngrösse in den Belichtungsstadien:

Tabelle XII.

Konstante Entwicklung: 110 Sek. (t = 18°) Vergr. 870 lin.

Belichtet aus **2 m** Entfern.

Belichtungs-zeit:	Korngrösse im Gesichtsfeld:	Wirkl. Grösse:	Wirkl. grösste Längsausd.:
0,5 Sek.	2,8 mm²	0,0000037 mm²	0,0030 mm
5,0 „	4,7 „	0,0000062 „	0,0052 „
10,0 „	6,5 „	0,0000086 „	0,0055 „

Belichtet aus **4 m** Entfern.

Belichtungs-zeit:	Korngrösse im Gesichtsfeld:	Wirkl. Grösse:	Wirkl. grösste Längsausd.:
0,5 Sek.	2,1 mm²	0,0000028 mm²	0,0025 mm
5,0 „	3,6 „	0,0000048 „	0,0037 „
10,0 „	5,3 „	0,0000070 „	0,0042 „

Belichtet aus **6 m** Entfern.

Belichtungs-zeit:	Korngrösse im Gesichtsfeld:	Wirkl. Grösse:	Wirkl. grösste Längsausd.:
0,5 Sek.	1,6 mm²	0,0000021 mm²	0,0025 mm
5,0 „	3,3 „	0,0000044 „	0,0031 „
10,0 „	4,0 „	0,0000053 „	0,0036 „

Jeder Wert Mittel aus je 12 Messungen.

Ein Vergleich der Messungen unter sich zeigt, dass die Werte mit zunehmender Belichtungsdauer grösser werden, dagegen im Mittel mit dem sich vergrössernden Abstand der Lichtquelle von der Platte entsprechend kleiner sind.

In gleicher Weise ändert sich die Korngrösse in den Entwicklungsstadien; sie nimmt, wie die Kornzahl, mit ansteigender Entwicklungsdauer zu. Die verschiedenen Korngrössen der Negative sind also Funktionen von Belichtungs- und Entwicklungszeit, während die Kornzahl lediglich durch letztere bedingt ist.

2. Korngrösse in den Entwicklungsstadien.

Tabelle XIII.

Konstante Belicht. 1 Sek. aus **3 m** Entf. Vergr. 870 lin.

Entwicklungszeit:	Korngrösse im Gesichtsfelde:	Wirkl. Grösse:	Wirkl. grösste Längsausd.:
30 Sek.	1,95 mm²	0,0000026 mm²	0,0027 mm
60 „	3 09 „	0,0000041 „	0,0034 „
80 „	3,7 „	0,0000049 „	0,0037 „
100 „	5,0 „	0,0000066 „	0,0042 „

Konstante Belicht. 1 Sek. aus **4 m** Entf.

Entwicklungszeit:	Korngrösse im Gesichtsfelde:	Wirkl. Grösse:	Wirkl. grösste Längsausd.:
30 Sek.	1,80 mm²	0,0000024 mm²	0,0029 mm
60 „	3,05 „	0,0000040 „	0,0033 „
80 „	3,08 „	0,0000041 „	0,0036 „
100 „	3,76 „	0,0000050 „	0,0037 „

Jeder Wert Mittel aus je 12 Messungen.

Nach den gefundenen Beziehungen der Kornzahl zur Belichtungs- und Entwicklungsdauer und insbesondere der Korngrösse zu diesen, sind die Bedingungen für eine Interpretation des Entwicklungsvorganges gegeben.

Die älteste Hypothese der Entwicklungsmechanik des latenten Bildes wurde nach Eder,[1]) von Poey[2]) und Testellin[3]) u. A. aufgestellt, indem sie annahmen, dass z. B. die Moleküle des Jodsilbers im Licht „elektrische Polarität" erlangen, auf Grund deren bei der Entwicklung (es handelt sich hierbei um ein physikalisches Entwickeln, welches bekanntlich die alleinige

[1]) Eder, Handb. II₁, S. 46.

[2]) Reissig, Phot. Corresp. III, S. 68.

[3]) Testellin's Essai de théorie sur la formation des images photogr. 1860.

Hervorrufungsart im „nassen" Verfahren bildet, (Vergl. Kap. I) Silberteilchen des Entwicklers angezogen werden.

Jedoch wurde diese Annahme als unzulänglich verlassen und suchten Eder[1]) und Lermontoff[2]) für eine elektrochemische Theorie einzutreten.

So viel Wahrscheinlichkeit die Auffassung des Entwicklungsvorganges als elektrolytischer Prozessen besitzt, so war doch die Annahme, genannter Forscher, dass das System Ag Br + Ag = Salzlösung + Entwickler direkt ein galvanisches Element bilde, unhaltbar, und wurde dieser Hypothese durch gerechtfertigte Einwendungen von Schaum[3]) das Fundament entzogen. Derselbe machte geltend, dass die Bildung solcher Elemente nur dann erfolgen könne, wenn die erwähnten Bestandteile nicht, wie in diesem Falle mit einander gemischt, sondern nebeneinander, analog der Reduktionsketten, angeordnet seien.

Die Theorien anderer Forscher, wie jene von Liesegang, sowie von Hurter und Driffield, haben nur wenig Anhänger gefunden.

Liesegang[4]) nimmt z. B. an, dass eine „fermentartige Übertragung der Reduktion" beim Entwickeln in der Schicht stattfindet, indem er von vorhandenen Silberkeimen ausgeht und nun die Reduktion nach folgenden Formeln phasenweis verlaufen lässt:

$$\begin{array}{ccccc} Ag_2\,Br & — & Ag\,Br & — & Ag\,Br \\ Ag & — & Ag_2\,Br & — & Ag\,Br \\ Ag & — & Ag & — & Ag_2\,Br \text{ etc.} \end{array}$$

---

[1]) Eder, Handb. II1, 1895, S. 45.
Vergl. K. Schaum, Arch. f. wiss. Phot. I, 1899, S. 139.

[2]) Lermontoff, Journ. d. phys. Ges. in St. Petersburg IX. 1877.
Beibl. z. d. Annal. d. Phys. u. Chem. 1878, S. 38.

[3]) K. Schaum, Arch. f. wiss. Phot. I, 1899, S. 139.

[4]) R. E. Liesegang, Eders Jahrb. 1895, S. 210.
Eders Jahrb. 1899, S. 472.
Phot. Corresp. 1898, S. 291.

Wenn diese Theorie auch viel dazu beiträgt, den Entwicklungsvorgang möglichst einfach und anschaulich zu gestalten, so sind die dagegen erhobenen Einwände, insbesondere jener von Englisch[1]), welcher es für unwahrscheinlich hält, dass nascierendes Ag in das Ag Br - Molekül eintreten kann, entschieden berechtigt.

Hurter und Driffield[2]) ziehen bei ihren Erörterungen über den Entwicklungsvorgang thermochemische Betrachtungen heran.

Die von genannten Forschern gemachte Annahme, „dass die zur Hervorrufung des latenten Bildes notwendige Energie ausschliesslich aus dem Entwickler stammt, die vom Licht dagegen gelieferte Energiemenge zu klein sei, um eine Trennung der Ag Br-Moleküle in Ag und Br herbeizuführen", kann von K. Schaum[3]) als widerlegt angesehen werden. Letzterer bemerkt in einer Abhandlung über die „Theorie des photographischen Prozesses[3])" dazu folgendes: „Abgesehen von dieser aus thermodynamischen Gründen unstatthaften Schlussfolgerung, machen die Verfasser dennoch die Annahme, dass das Licht eine Monomerisation bewirke[4]) — also doch Arbeit leiste — welche den Angriff des Entwicklers erleichtere". —

In ein neues Stadium tritt die Theorie der Entwicklung durch Hypothesen von Ostwald[5]) und von V. Schumann[6]), welche (letzterer allerdings nur für KBr-haltigen Entwickler) eine geringe Lösung des Ag Br in dem Entwickler annehmen, aus welcher sich dann nach Art der physikalischen Entwicklung nascierendes Ag auf den Ag-Körnern der Schicht niederschlägt und somit eine Vergrösserung derselben bewirkt. Wenn

---

[1]) Englisch, Arch. f. wiss. Phot. I, 1899, S. 55.

[2]) Hurter und Drieffield, Journ. of Phot. Soc. London 1898. Eders Jahrb. 1899, S. 193.

[3]) K. Schaum, Arch. f. wiss. Phot. II. S. 9 (II). 1900/1901.

[4]) Vergl. Kap. II: „Strukturtheorie".

[5]) Ostwald, Handb. II, S. 1073.

[6]) V. Schumann, Phot. Arch. 1897. S. 1.

auch die Wirkung des Bromkaliums[1]) in dieser Weise auf Grund bereits mitgeteilter Versuche bezweifelt worden ist, so hat diese Theorie, wenn nur der Entwickler[2]) in Betracht gezogen wird, (was auch Liesegang[3]) zur Erklärung der Kornvergrösserung thut) viel Wahrscheinlichkeit.

Der Reaktionsmechanismus wurde auf physikochemischer Grundlage von Ostwald, Schaum[4]), Bredig[5]), Luther[6]) etc. erklärt.

Auf Grund der Ostwald'schen Untersuchungen[7]) über die Krystallisation „übersättigter" Lösungen stellen genannte Forscher Analogien zwischen dieser und dem Entwicklungsvorgange fest. Letzterer verläuft in dieser Weise, dass zunächst etwas AgBr der Schicht durch den Entwickler in Lösung gebracht wird, wobei eine Spaltung des AgBr's in seine Ionen erfolgt. Die reduzierend wirkenden Ionen des Entwicklers entziehen den Silberionen ihre Ladung, und es bildet sich eine übersättigte Lösung von Silber (deren Konzentration ziemlich gering ist), welche durch bereits vorhandene (Reifungs- und Belichtungs-) Ag-Keime der Schicht zur Abscheidung von metallischem Silber gebracht wird.

Schaum[8]) definiert den Vorgang z. B. für den Eisenoxalatentwickler genauer und führt die reduzierende Wirkung des Kaliumferrooxalates auf das Bestreben zurück, dass die doppelt negativ geladenen Ferrooxalionen $Fe(C_2O_4)_{\overline{2}}^{-}$ unter Aufnahme einer positiven Ladung in einfach negativ geladene Ferrioxalionen $Fe(C_2O_4)_{\overline{2}}$ übergehen. Beim Entwicklungs-

---

[1]) Allerdings kann KBr in grösserer Menge die Löslichkeit des AgBr's infolge Bildung komplexer Salze erhöhen; dagegen wird in geringer Konzentration die Löslichkeit vermindert.

[2]) In reinem Entwickler ist AgBr an und für sich etwas löslich.

[3]) Liesegang, Arch. f. wiss. Phot. I, 1899, S. 229.

[4]) Schaum, Arch. f. wiss. Phot. I, 1899, S. 139.

[5]) Bredig, Eders Jahrb. 1899, S. 357.

[6]) Luther, Chem. Vorgänge in d. Photogr.. Halle 1899, Kap. II.

[7]) Ostwald, Zeitschr. f. phys. Chemie 22, 289, 1897.

[8]) Schaum, Arch. f. wiss. Phot. I, 1899, S. 139.

vorgange werden diese positiven Ladungen den Silberionen entzogen, es bildet sich eine übersättigte Silberlösung und diese setzt metallisches Silber an Ag-Keimen der Schicht ab. —

Für diese Theorie spricht in erster Linie die sekundäre Entwicklung[1]; sodann das allerdings in letzterer Zeit bestrittene Abney-Phänomen[2]. Aus welchen Gründen die von Eder[3] behauptete Schleierung einer mit Silber unter Entwickler berührten Schicht ausbleibt, ist von Schaum[4] befriedigend erklärt worden.

Zur näheren Illustration des Entwicklungsvorganges vergl. Tab. XIV b.

3. Im folgenden soll auf die Korngrösse physikalisch entwickelter Schichten eingegangen werden.

Für die Messungen der Korngrössen physikalisch normal entwickelter Platten mit stufenweiser Belichtung, sollten anfangs Schleussner-Schichten Verwendung finden, doch erwiesen sie sich in diesem Falle als unbrauchbar, da abgegrenzte Entwicklungsstreifen nicht erhalten werden konnten; die Platten überzogen sich während des Entwickelns mit eigentümlichen Schlieren. Nach längeren Vorversuchen entschied ich mich für die „Apollo"-Platte, welche sich für die Entwicklung mit dem Neuhauss'schen Entwickler bewährte[5].

---

[1] Siehe auch H. W. Vogel, Handb. I, 1890, S. 127.

[2] Abney, Philos. Magaz. (5) Bd. III, S. 46.
Jahrber. Chemie 1877, S. 1246.
Eder, Handb. II_1, 1895, S. 47.

[3] Eder, Handb. II_1, S. 47.

[4] Schaum, Arch. f. wiss. Phot. I, 1899, S. 140.

[5] Siehe Anmerk. 1) S. 87 ds. Kap.
Es sei noch erwähnt, dass sich die von Precht (Arch. f. wiss. Phot. II, 1900/1901, S. 1) hervorgehobene Metol-Silberverstärkung für primär fixierte Trockenplatten nicht eignete.

Tabelle XIVa.

Korngrösse physikalisch **normal** entwickelter Platten; gradatim belicht. aus 2 m Entfern. (Normalkerze); primär fixiert im Fixierbad 1 : 10; konst. Entw. **17 Std.**

Belichtungs-zeit:	Korngrösse im Gesichtsfeld:	Wirkl. Grösse:	Wirkl. grösste Längsausdehn.:
10 Sek.	1,0 mm²	0,0000010 mm²	0,0014 mm
20 „	1,1 „	0,0000011 „	0,0014 „
30 „	1,2 „	0,0000012 „	0,0015 „
40 „	1,3 „	0,0000013 „	0,0016 „
50 „	1,7 „	0,0000017 „	0,0018 „

Jeder Wert Mittel aus 15 Messungen. Vergr. 1000 lin.

Ferner seien einige Korngrössenwerte einer Platte mitgeteilt, welche im Abstand von 2 m einer Normalkerze 50 Sekunden belichtet, primär fixiert und hierauf in zwei Teile geschnitten wurde. Beide Plattenhälften wurden sodann verschieden lange sekundär entwickelt[1]):

Tabelle XIVb.

Belichtet **50** Sek. aus **2 m** Entfern.

Entwicklungszeit:	Korngrösse im Gesichtsfeld:	Wirkl. Grösse:
24 Stund.	0,9 mm²	0,0000009 mm²
48 „	2,1 „	0,0000021 „

Mittel aus je 15 Messungen. Vergr. 1000 lin.

Fig. 1 und Fig. 2 Tafel X, sind Mikrophotogramme dieser beiden Präparate und lassen auch bei mittlerer Vergrösserung

[1]) Zum Entwickeln diente die von Neuhauss, Phot. Rundschau 1898, Heft IX. gegebene Vorschrift:

Dest. Wasser 100 cm³, Silbernitrat 4 g, Rhodonammonium 24 g, Natriumsulfit 24 g, Natriumthiosulfat 5 g, Bromkaliumlösung (1 : 10) 6 Tropfen.

Von dieser Lösung wurden 6 cm³ mit 54 cm³ dest. Wasser verdünnt und 2 cm³ Rodinal zugegeben.

die in obigen Zahlen zum Ausdruck gebrachten Verschiedenheiten in den Korngrössen erkennen. —

Die Korngrösse sekundär entwickelter Schichten hängt also nicht nur von der Belichtungsdauer sondern auch von der Dauer der Entwicklung ab. Das letztere Ergebnis bildet einen wichtigen Beweis für die Richtigkeit der zuerst von Ostwald[1]) gegebenen Erklärung des Entwicklungsvorganges. (Fortwachsen von Silberpartikeln in übersättigter Silberlösung; Silberkeimwirkung.)

Schliesslich stehen die von mir gefundenen Beziehungen zwischen Korngrösse und Entwicklungsdauer bei normaler Hervorrufung in gutem Einklange mit der zuletzt interpretierten Entwicklungshypothese.

4. Bei weiteren Untersuchungen der für die Schichtdickenmessungen in Kap. II gefertigten Solarisationsstadien entsprach der Charakter des Kornes keineswegs den Erwartungen. Man sollte voraussetzen, dass hier die einzelnen Ag-Partikel bedeutend feiner seien, als jene normal belichteter Platten, wie bereits Liesegang mitgeteilt hat[2]). Statt dessen ergaben sich gegenüber diesen keine grossen Unterschiede. Das Korn zeigte (besonders bei längerer Entwicklungsdauer) die gleiche Lagerung wie in Kap. II angegeben worden ist.

Auffällig hingegen war, dass sich zwischen den grossen Partikeln sehr viel kleine eingelagert vorfanden, die namentlich bei tieferen Einstellungen besonders charakteristisch erschienen.

In den von Englisch[3]) veröffentlichten Solarisationsstudien findet sich die gleiche Beobachtung. Genannter Autor führt diese Erscheinung auf zwei verschiedene Veränderungen innerhalb der solarisierten Schicht zurück, welche sich in letzterer übereinander lagern. Die grossen Kornformen sollen bei Beginn der Solarisation und bei längerer Entwicklungsdauer

---

[1]) Lehrb. d. allgemeinen Chemie II. (1.) 1078; 1893.

[2]) Nach E. Englisch „Das Schwärzungsgesetz für Bromsilbergelatine". Halle 1901. S. 27.

[3]) Vergl. E. Englisch, Arch. f. w. Phot. II, 1900/1901, S. 243.

auftreten. Tafel XI stellt das Korn solarisierter Schichten dar. Insbesondere zeigt Fig. 1 und Fig. 2 obige Beziehungen charakteristisch.

Die durchschnittliche Korngrösse solarisierter Platten weicht von derjenigen normalbelichteter Schichten ab. Folgende Messungen sind ebenfalls mit Hilfe der Zeichenmethode (Kap. I) ausgeführt:

Tabelle XVa.

Korngrösse solarisierter Schichten.

Belicht: Zerstreutes Tageslicht. **Entwickl. 35 Sek.**

Belichtung:	Korngrösse im Gesichtsfeld:	Wirkl. Grösse:	Wirkl. grösste Längsausdehn.:
1 Sek.	3,1 mm²	0,0000031 mm²	0,0025 mm
2 „	3,5 „	0,0000035 „	0,0024 „
5 „	3,4 „	0,0000034 „	0,0026 „

Jeder Wert Mittel aus je 12 Messungen. Vergr. 1000 lin.

Tabelle XVb.

Korngrösse solarisierter Schichten.

Belicht: Zerstreutes Tageslicht. **Entwickl. 110 Sek.**

Belichtung:	Korngrösse im Gesichtsfeld:	Wirkl. Grösse:	Wirkl. grösste Längsausdehn.:
45 Sek.	4,7 mm²	0,0000047 mm²	0,0030 mm
120 „	3,9 „	0,0000039 „	0,0029 „
175 „	4,7 „	0,0000047 „	0,0030 „

Jeder Wert Mittel aus je 12 Messungen. Vergr. 1000 lin.

Die mittlere Korngrösse solarisierter Schichten bleibt also hinter derjenigen normaler Negative zurück; man sieht in den Abbildungen auch, dass bei solarisierten Platten die Unterschiede in den Korngrössen recht erheblich sind. Von der Belichtungsdauer scheint die mittlere Korngrösse im Solarisationsgebiet ziemlich unabhängig zu sein, jedoch ändert sie sich mit zunehmender Entwicklungsdauer, wie aus Tabelle XVb ersichtlich ist.

Die Werte der Längsausdehnungen von Körnern solarisierter Schichten sind im Vergleich zu denen von Englisch gefundenen, (10^{-3} u. 10^{-4} mm) durchschnittlich grösser.

Vergleicht man ferner die Grösse der solarisierten Ag-Partikel mit derjenigen der urspünglichen Ag Br-Körner (Kap. I), so findet man, dass sie im Durchschnitt kleiner sind, als diese. Nach meinen Messungen beträgt das Verhältnis $^1/_3$ bezogen z. B. auf das Korn einer hochempfindlichen „Apollo“-Platte = 0,000009 mm². Es sei hierbei erwähnt, dass auch die Körner physikalisch (sekundär) entwickelter Platten bedeutend kleiner sind, als die ursprünglichen AgBr-Partikel; es kommt jedoch dabei die Entwicklungsdauer in Betracht. Wird diese weit über die normale gesteigert, (zur normalen Entwicklung einer primär fixierten Platte bedarf es etwa 12 bis 17 Stunden), so steigt die Korngrösse noch über diejenige der Ag Br-Körner.

5. Fassen wir die unter Kapitel I, II und III angestellten Untersuchungen über die Struktur der nicht reduzierten, sowie reduzierten Schicht zusammen, so gelangen wir zu folgenden Sätzen:

1) Das Korn einer nicht reduzierten Emulsion erleidet durch längeres Belichten hinsichtlich seiner Form keine sichtbaren Veränderungen, wohl aber ändert sich die Farbe der Emulsion mehr oder weniger.
2) Mit einer Kornvergrösserung, welche etwa das 7—8fache der ursprünglichen Korngrösse beträgt, tritt teilweise eine der Reifung entgegenwirkende Modifikationsänderung (ein Krystallinischwerden der Körner) auf.
3) Die absolute Schichtdicke bei einem Negativ ist abhängig von der Menge des vorhandenen Silbers und ferner vom Feuchtigkeitsgehalt der Gelatine (deren Quellenzustand).
4) Die Dicke der Silberkornschicht ist innerhalb gewisser Grenzen bei konstanter Entwicklungsdauer und variabler

Belichtungszeit konstant; sie nimmt hingegen bei wachsender Entwicklungszeit und konstanter Belichtung zu. In solarisierten Schichten ist dieselbe unregelmässig.

5) Die Kornzahl in der Fläche der Schicht ist
   a) bei konstanter Entwicklung und variabler Belichtung,
   b) bei variabler Entwicklung und konstanter Belichtung annähernd konstant.

6) Die Kornzahl in der Volumeinheit der Schicht ist bei konstanter Entwicklung und variabler Belichtung ziemlich konstant; sie wächst dagegen mit variabler Entwicklungsdauer.

7) Die Silberkorngrösse ist bei primärer wie auch bei sekundärer Entwicklung sowohl eine Funktion von der Belichtungszeit, als auch von der Entwicklungsdauer.

8) Der Schwärzungsgrad normaler Negativschichten ist also nicht nur durch die Kornzahl pro Volumeinheit, sondern ganz besonders durch die Korngrösse bedingt.

Vorstehende Arbeit wurde während der letzten Semester im chemischen und im physikalischen Institut der Marburger Universität ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Privatdocent Dr. **K. Schaum**, unter dessen Leitung dieselbe entstand, für seine jederzeit bereitwillige Unterstützung meinen besten Dank auszusprechen.

Ebenso sei es mir gestattet, Herrn Geheimrat Prof. Dr. **Th. Zincke** und Herrn Prof. Dr. **F. Richarz** für das mir während meines Studiums stets entgegengebrachte Wohlwollen herzlichst zu danken.

Auch Herrn Prof. Dr. **F. G. Kohl** bin ich für seine zahlreichen Anregungen und bereitwilligen Unterstützungen auf photographischem Gebiet zu grossem Dank verpflichtet.

Lebenslauf.

Am 12. Oktober 1877 wurde ich, Victor Volkmar Bellach, evangelischer Konfession zu Leipzig geboren. Ich besuchte daselbst die Bürgerschule und erhielt Ostern 1895 das Reifezeugnis der Teichmann'schen Dr. Roth'schen Privatschule. Nach einem 2 semestrigen Studium der Chemie an der Universität Leipzig, siedelte ich nach Marburg über, um dort meine Ausbildung zu vollenden. Im Sommersemester 1898 legte ich das Verbandsexamen und im Wintersemester 1900 die Ergänzungsprüfung in Photochemie ab.

Das Examen rigorosum bestand ich am 14. Mai 1902.

TAFEL I.

Emulsionsproben von Dr. C. Schleussner, Frankfurt a. M.

Vergr.: 1200.

1

No. I.

2

No. II.

3

No. III.

4

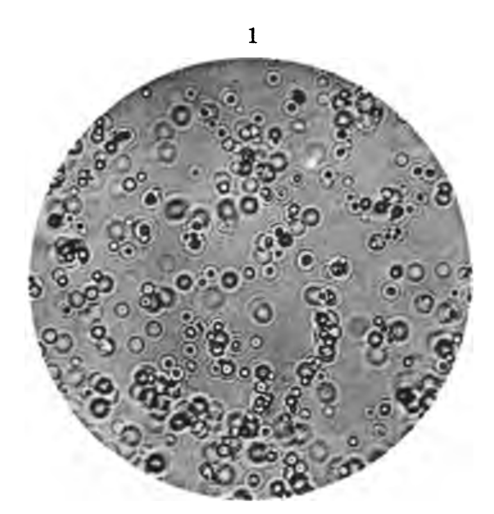
No. IV.

TAFEL II.

Székely-Emulsion.

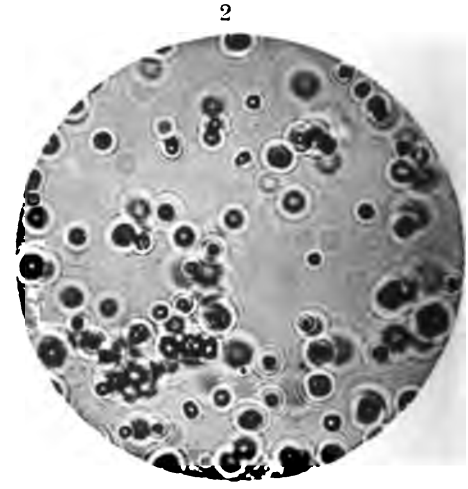
Vergr.: 1200.

1



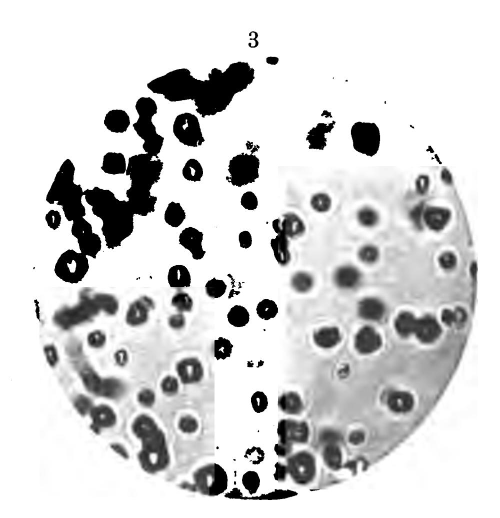
Nach dem Mischen.

2



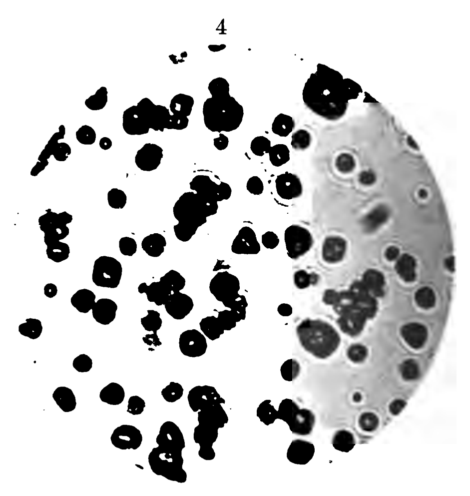
Nach $^1/_2$ Std. Reif.

3



Nach 1 Std. Reif.

4

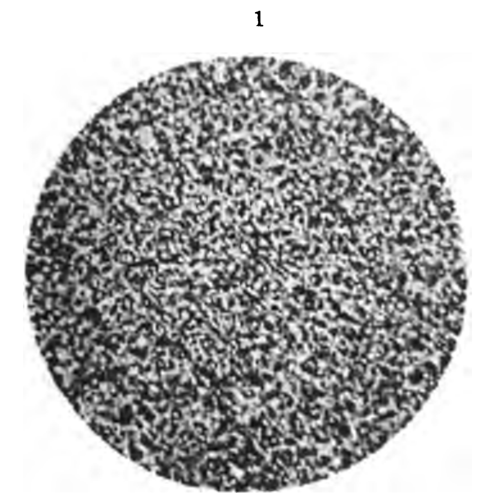


Nach 2 Std. Reif.

TAFEL III.

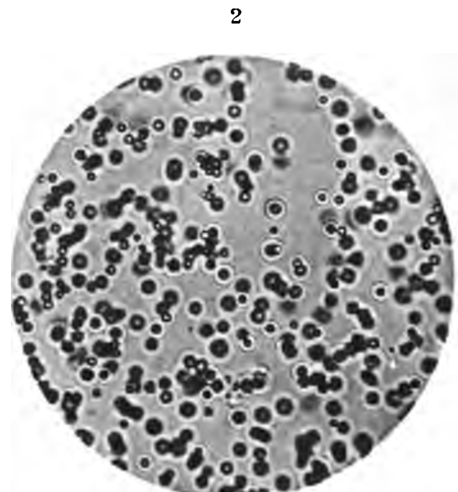
Vergr.: 1200.

1



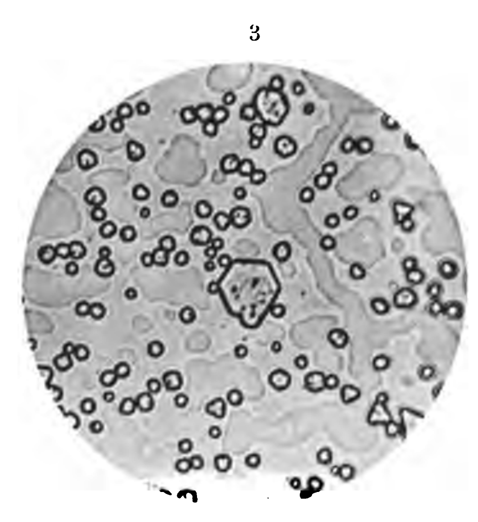
Silberoxyd-Ammoniak-Emulsion
nach Eder.
(Nach dem Mischen.)

2



Silberoxyd-Ammoniak-Emulsion
nach Eder.
(Nach $^1/_4$ Std. Reif.)

3



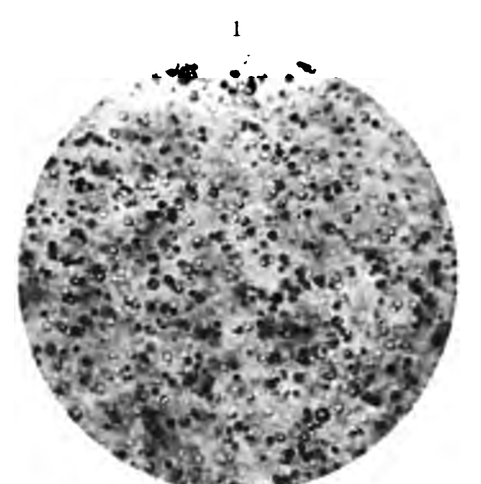
Emulsion nach Obernetter.
($^1/_2$ Std. gereift.)

TAFEL IV.

„Apollo"-Emulsion, (Unger & Hoffmann, Dresden.)

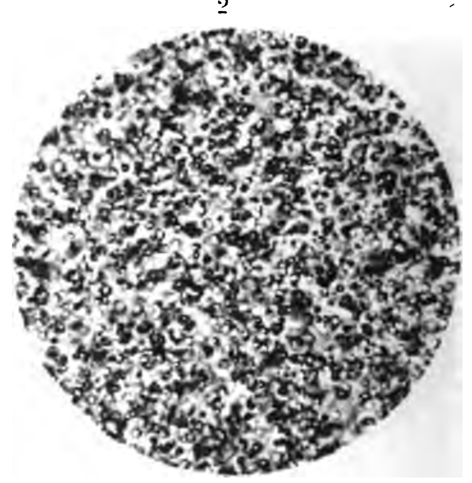
Vergr.: 1200.

1



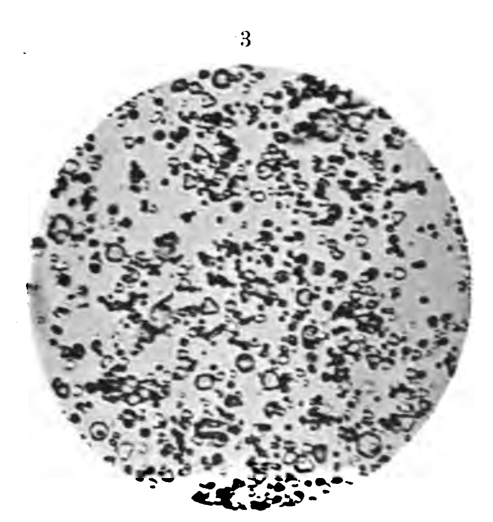
Photomechan. Emulsion;
(Anfangsstadium.)

2



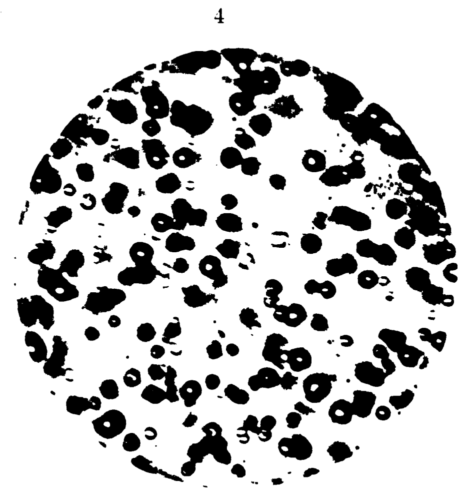
Photomechan. Emulsion;
(gussfertig.)

3



Rapid-Emulsion;
(Anfangsstadium.)

4

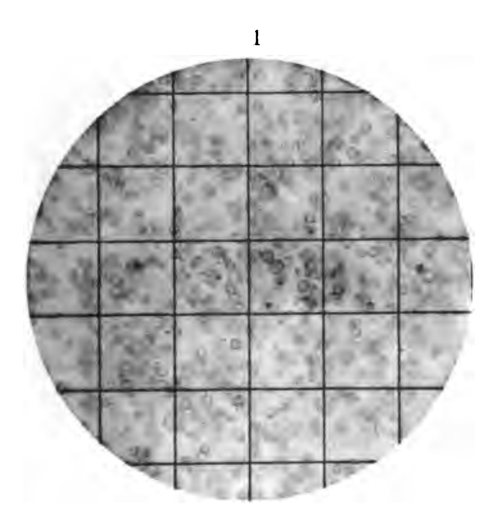


Rapid-Emulsion;
(gussfertig.)

TAFEL V.

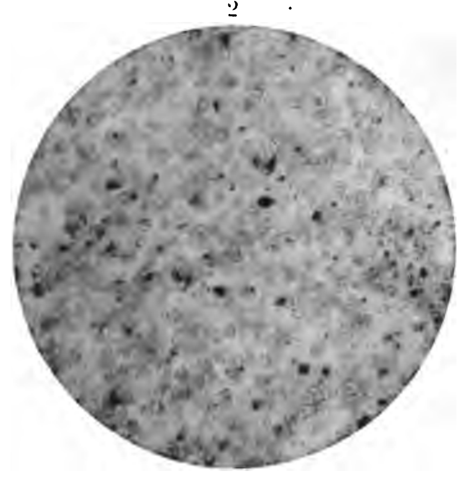
Vergr.: 860.

1



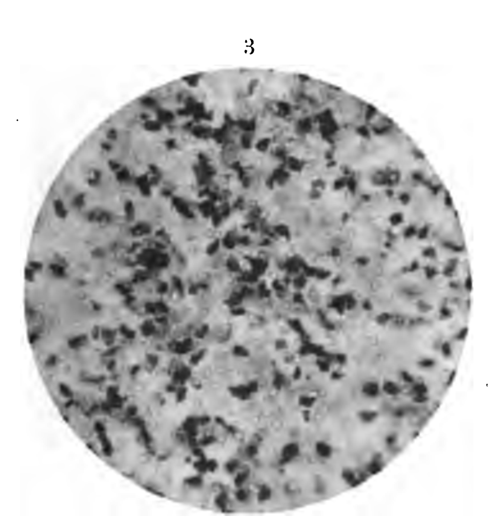
Absolute, **nicht reduzierte** Schicht einer Schleussner-Normal-Platte.

2



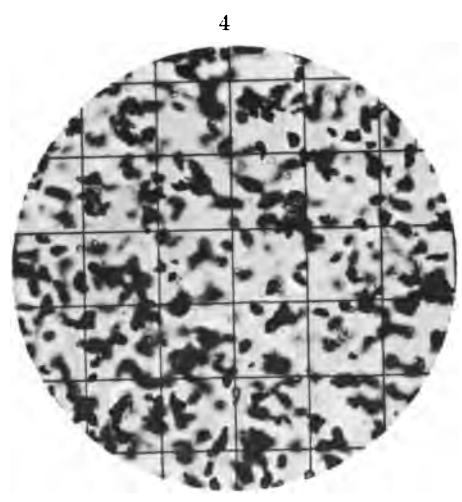
Reduzierte, **nicht fixierte** Schicht. Bel. aus 2 m Entfern. Entw. **55** Sek. ($t = 18^0$)

3



Reduzierte, **nicht fixierte** Schicht. Bel. aus 2 m Entfern. 6 Sek. Entw. **110** Sek. ($t = 18^0$)

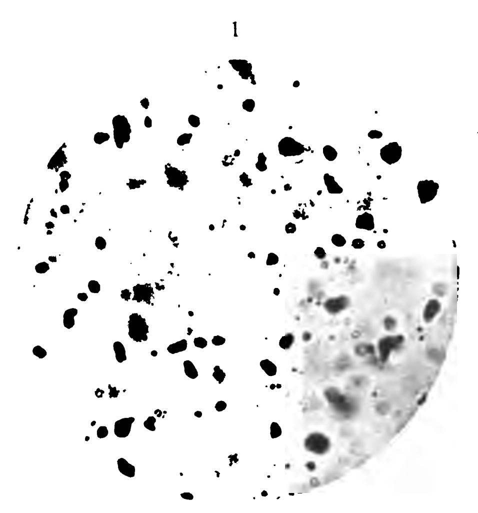
4



Reduzierte, **fixierte** Schicht. Bel. aus 2 m Entfern. 8 Sek. Entw. 110 Sek. ($t = 18^0$)

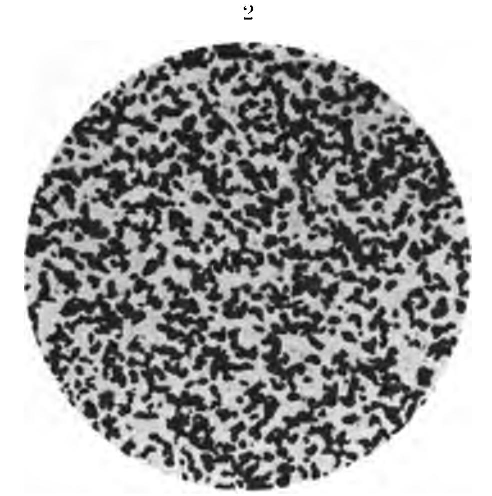
TAFEL VI.

1



Bel. aus 6 m Entfern. 0,5 Sek.
Entw. 110 Sek. (t = 18°)
Vergr.: 860.

2



Bel. aus 2 m Entfern. 5 Sek.
Entw. 110 Sek. (t = 18°)
(Präparat **ohne** Alkohol getrocknet.)
Vergr.: 558.

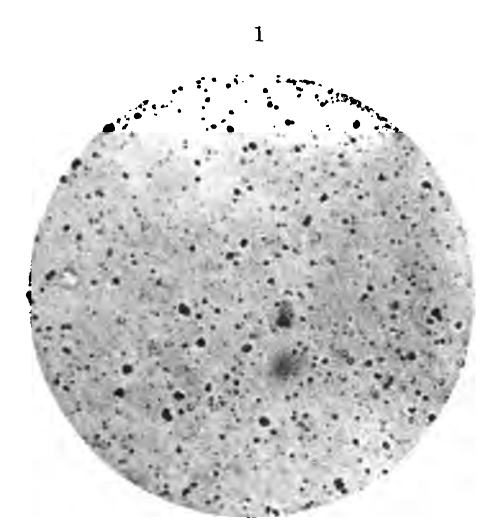
3

Bel. aus 2 m Entfern. 5 Sek.
Entw. 110 Sek. (t = 18°)
(Präparat **mit** Alkohol getrocknet.)
Vergr.: 558.

TAFEL VII.

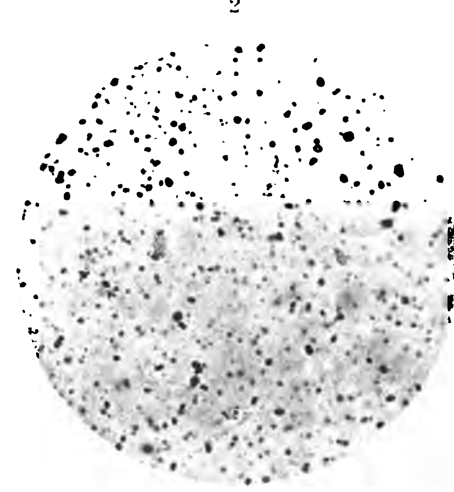
Vergr.: 558.

1



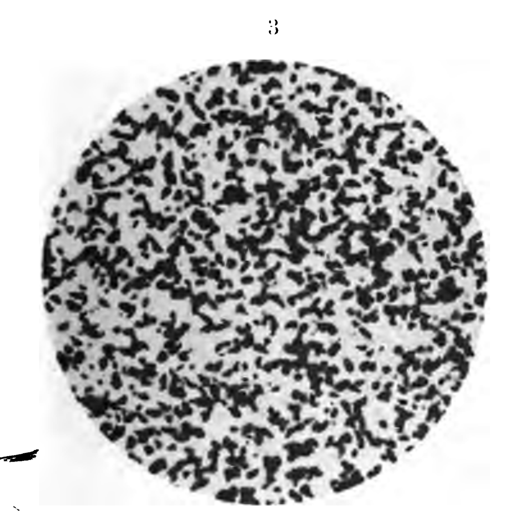
Bel. aus 2 m Entfern. 10 Sek. Entw. **150** Sek., unter Zusatz von **10** Tropf. KBr-Lös. 1 : 10 auf 40 ccm Entw. ($t = 18^0$)

2



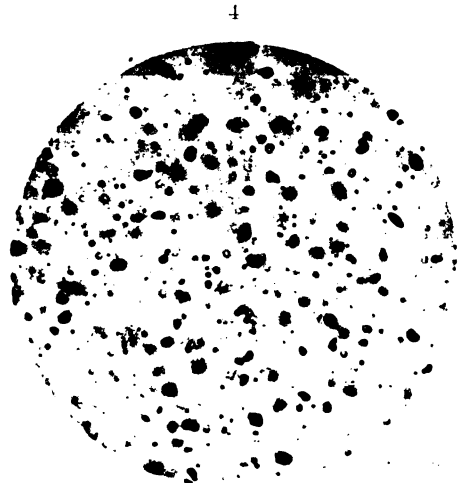
Bel. aus 2 m Entfern. 10 Sek. Entw. **200** Sek., unter Zusatz von **20** Tropf. KBr-Lös. 1 : 10 auf 40 ccm Entw. ($t = 18^0$)

3



Bel. aus 2 m Entfern. 8 Sek. Entw. **ohne KBr-Zusatz** 110 Sek. ($t = 18^0$)

4



Bel. aus 6 m Entfern. 0,5 Sek. Entw. **ohne KBr-Zusatz** 110 Sek. ($t = 18^0$)

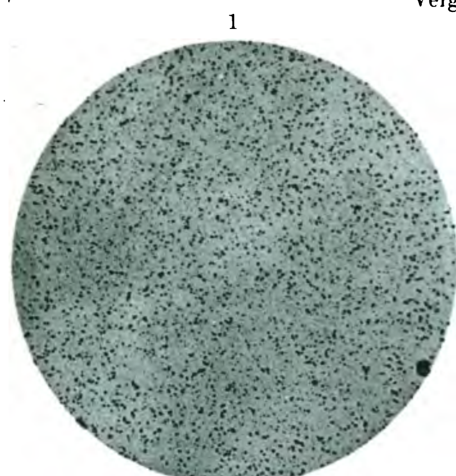
TAFEL VIII.

Belichtungsstadien.

(Konstante Entwicklungsdauer 110 Sek. t = 18°)

Vergr.: 141.

1

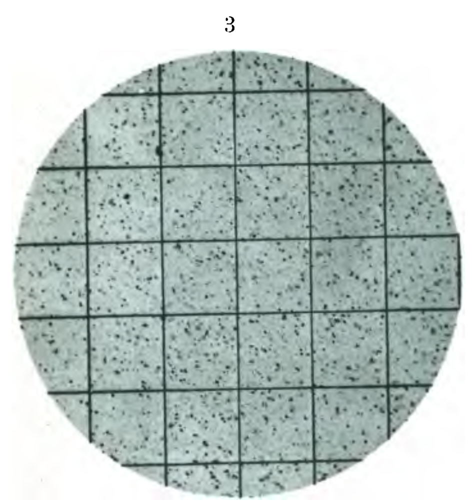


Bel. aus 2 m Entfern.
0,5 Sek.

2

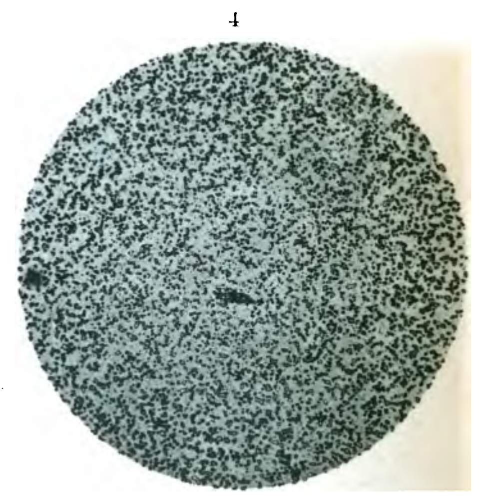
Bel. aus 2 m Entfern.
10 Sek.

3



Bel. aus 4 m Entfern.
0,5 Sek.

4



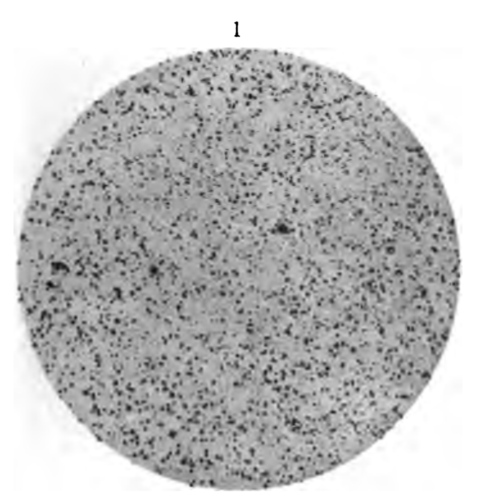
Bel. aus 4 m Entfern.
10 Sek.

TAFEL IX.

Entwicklungsstadien.

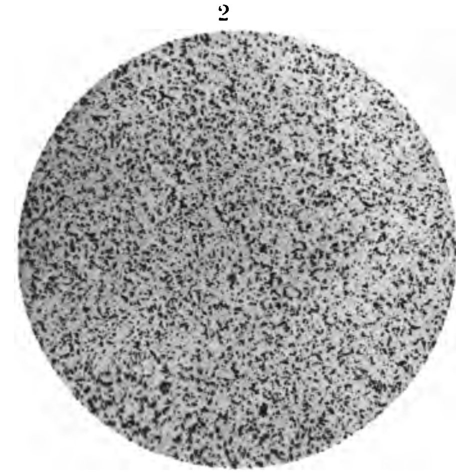
(Konstante Belichtungszeit 1 Sek.)
Vergr.: 141.

1



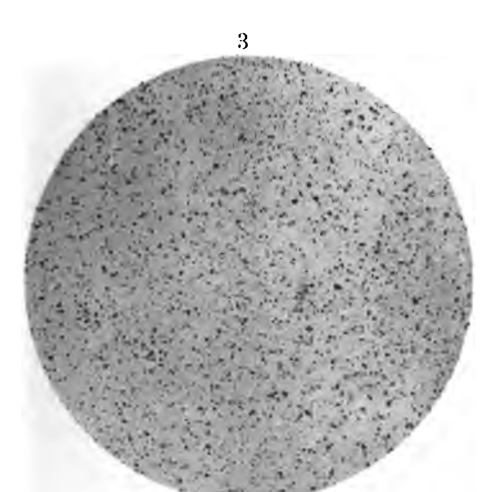
Bel. aus 3 m Entfern.
Entw. 30 Sek. (t = 18°)

2



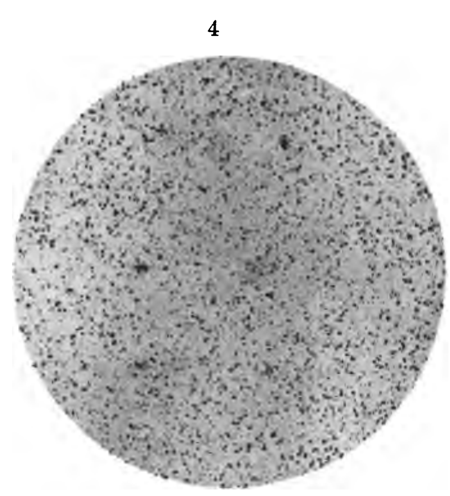
Bel. aus 3 m Entfern.
Entw. 100 Sek. (t = 18°)

3



Bel. aus 4 m Entfern.
Entw. 30 Sek. (t = 18°)

4

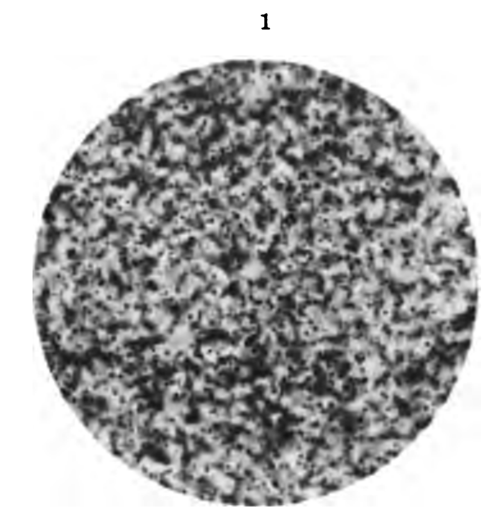


Bel. aus 4 m Entfern.
Entw. 100 Sek. (t = 18°)

TAFEL X.

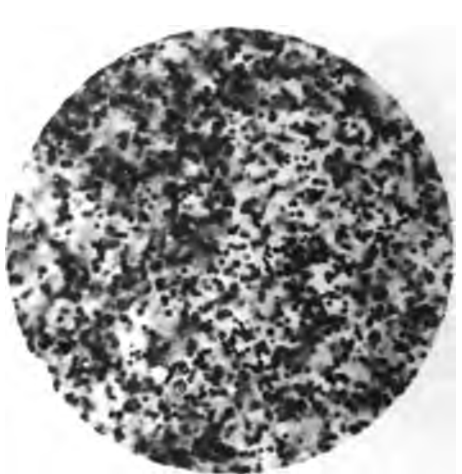
Korn physikalisch entwickelter Negativschichten.

1



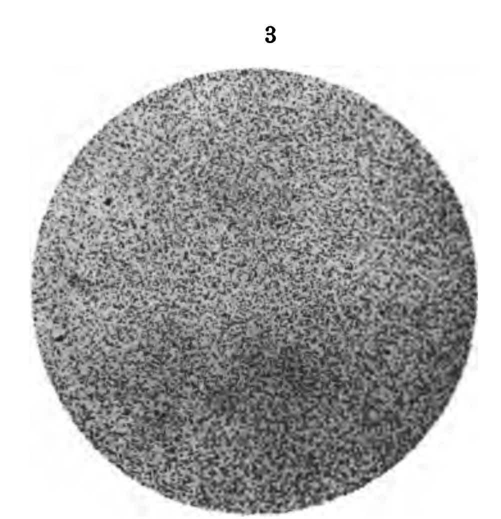
Bel. aus 2 m Entfern. 50 Sek.
Entw. **24** Std.
Vergr.: 558.

2



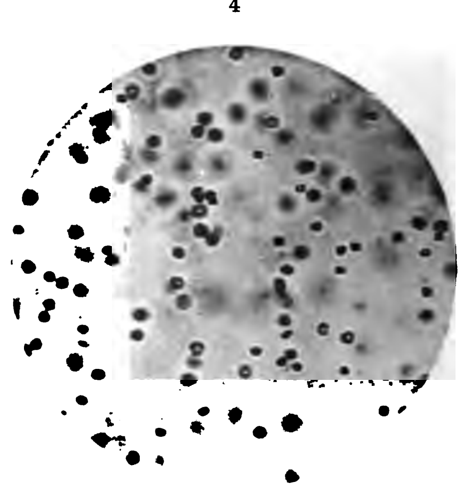
Bel. aus 2 m Entfern. 50 Sek.
Entw. **48** Std.
Vergr.: 558.

3



Bel. aus 2 m Entf. 50 Sek.
Entw. **17** Std.
Vergr.: 141.

4



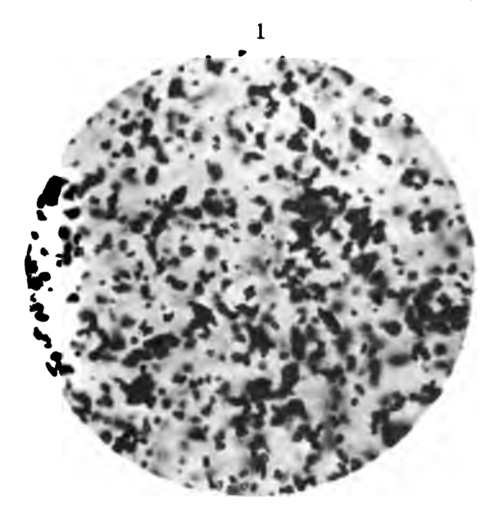
Bel. aus 2 m Entfern. 50 Sek.
Entw. **17** Std.
Vergr.: 1200.

TAFEL XI.

Korn solarisierter, reduzierter Schichten.

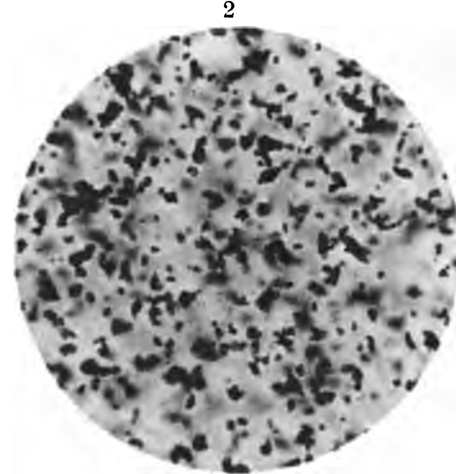
(Belichtung mit zerstreutem Tageslicht.)
Vergr.: 860.

1



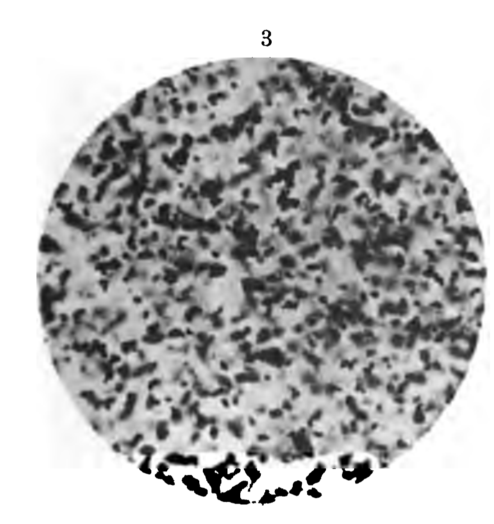
Bel. **45** Sek.
Entw. 110 Sek. (t = 18⁰)

2



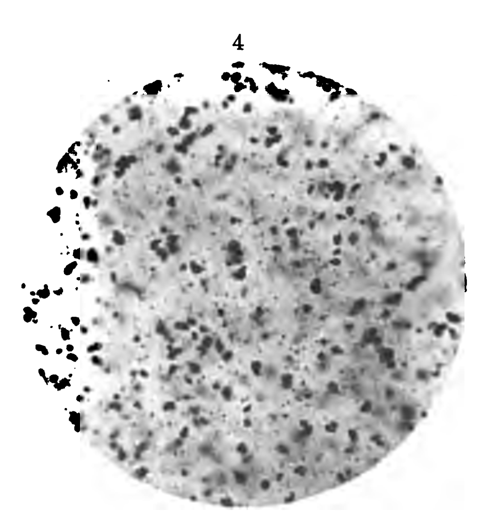
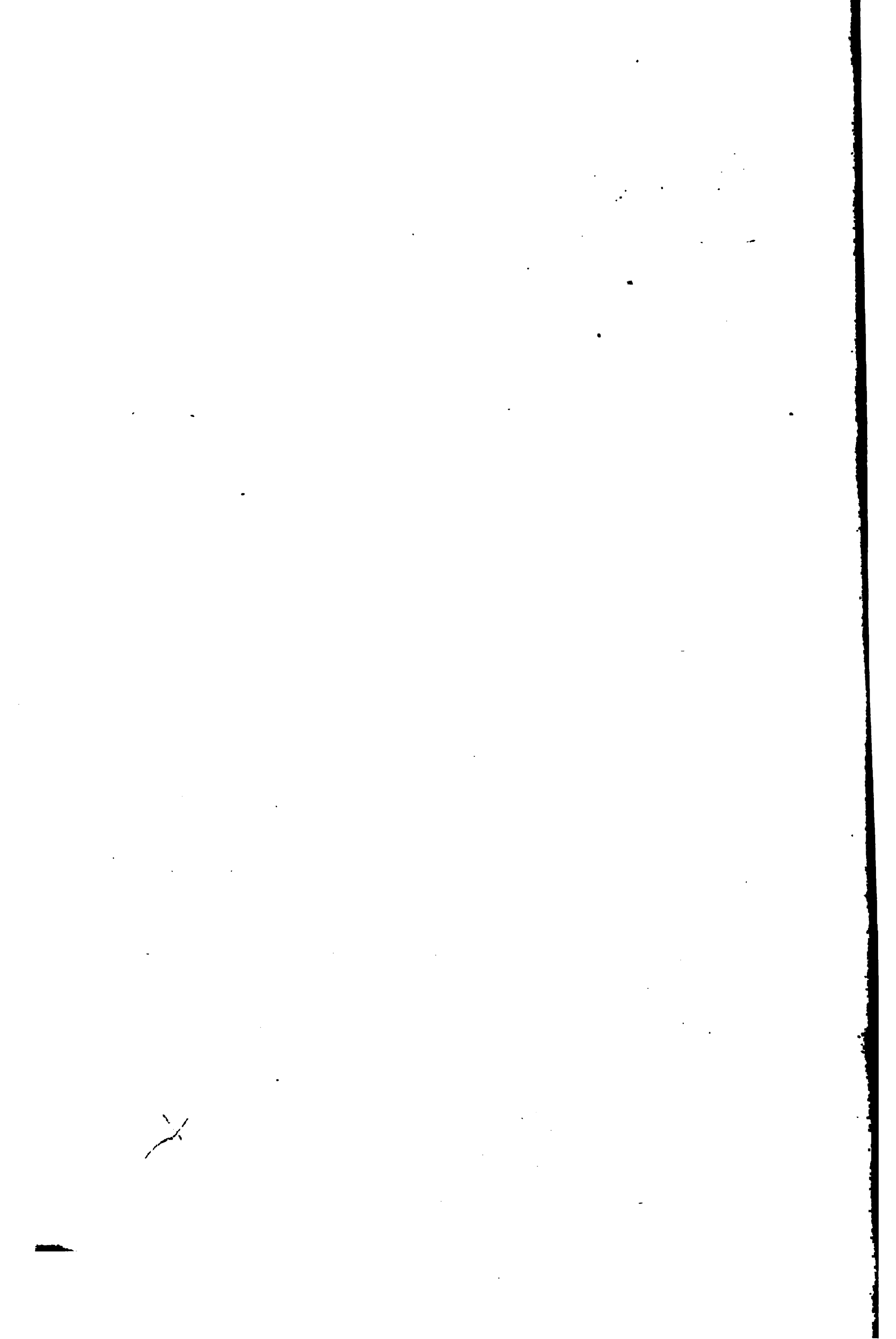
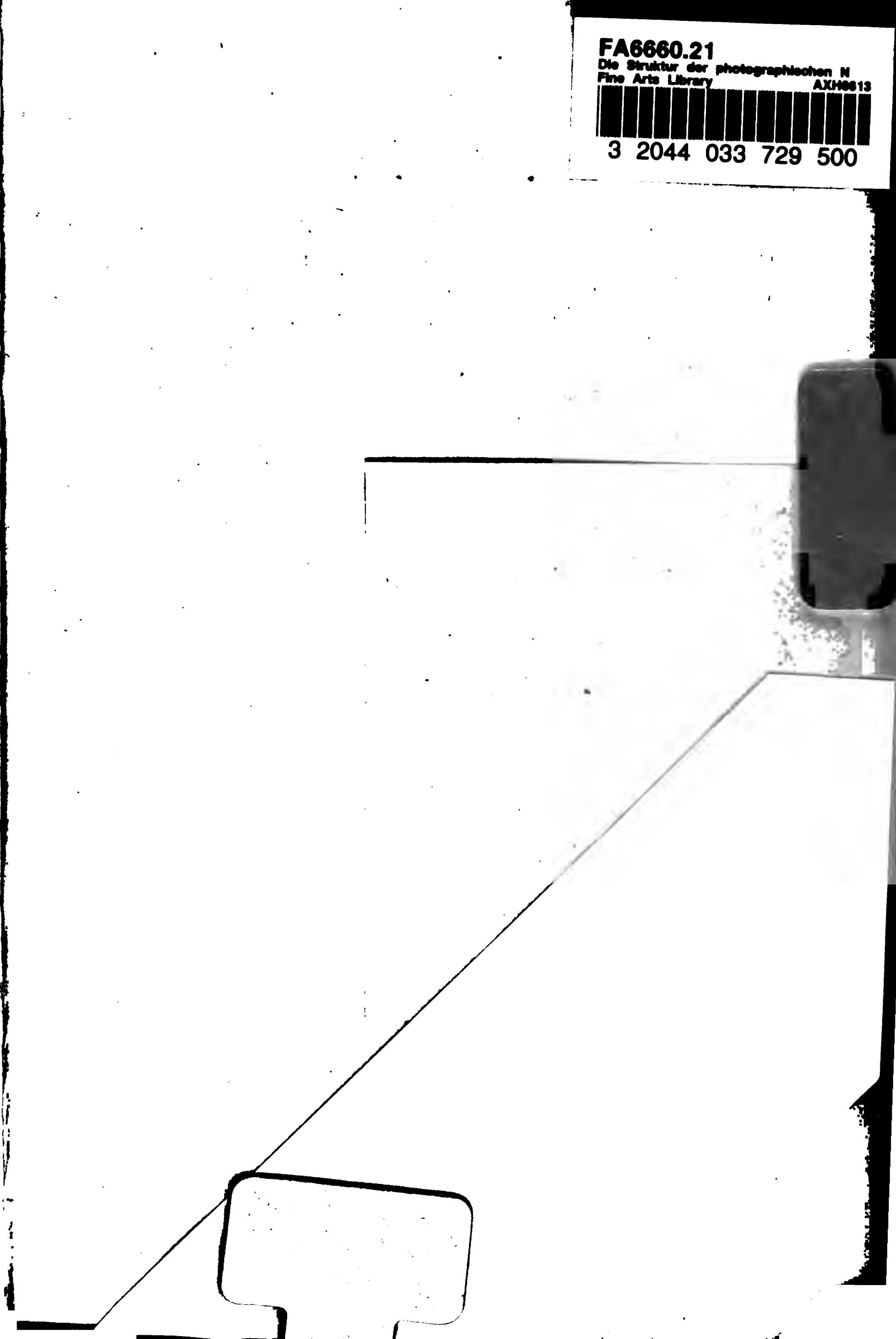
Bel. **175** Sek.
Entw. 110 Sek. (t = 18⁰)

3



Bel **350** Sek.
Entw. 110 Sek. (t = 18⁰)

4



Bel. **5 Std.**
Entw. 110 Sek. (t = 18⁰)